

平成24年度(財)港湾空港建設技術サービス センター研究開発助成報告書

助成番号：平成23年11月28日付第11-5号

研究開発項目：(番号)⑧公共施設の維持・管理に関するもの

練混ぜ水に海水を用いた混合セメント中 の鉄筋腐食に関する研究

平成25年4月30日

東京工業大学大学院理工学研究科国際開発工学専攻

大即 信明

目次

1. 序論	1
1.1 背景	1
1.2 既往の研究の整理.....	3
1.2.1 既往の研究の概要	3
1.2.2 高炉スラグ微粉末	6
1.2.3 海水練りコンクリートの物性に関する研究	7
1.2.4 海水練りコンクリート中の鉄筋腐食に関する研究	10
1.2.5 海水練りコンクリートの使用規制の規格.....	12
1.2.6 実構造物における調査結果	13
1.2.7 既往の研究のまとめ.....	15
1.3 本研究の目的	16
1.4 本研究の構成.....	17
参考文献.....	19
2. 海水練りコンクリートの物性値.....	21
2.1 実験概要	21
2.1.1 供試体	21
2.2 海水練りモルタルの強度	28
2.2.1 実験概要.....	28
2.2.1.1 強度の評価方法	28
2.2.2 各配合に対する海水の強度に対する影響.....	28
2.2.3 まとめ	29
2.3 塩化物イオンの固定化能力	30
2.3.1 実験概要.....	30
2.3.1.1 塩化物イオン固定化能力.....	30
2.3.1.2 固定化能力の評価方法	32
2.3.2 海水練りによって混入する初期塩化物の固定化能力	34
2.3.3 まとめ	38
2.4 塩化物イオン拡散.....	39
2.4.1 見掛けの拡散係数の算出原理	39
2.4.2 見掛けの拡散係数の算出方法	39

2.4.3	実験結果.....	40
2.4.3.1	海水練りコンクリートの拡散係数	40
2.4.3.2	海水練りコンクリートの表面塩化物濃度.....	48
2.4.3.3	コンクリート中の全塩分と可溶性塩分の関係.....	49
2.4.4	まとめ	52
2.5	中性化速度.....	53
2.5.1	中性化現象	53
2.5.2	中性化速度係数の算出方法	54
2.5.3	海水練りコンクリートの中性化速度.....	54
2.5.4	まとめ	60
2.6	酸素透過	61
2.6.1	酸素透過量評価原理.....	61
2.6.2	酸素透過量評価方法.....	62
2.6.3	海水練りコンクリートの酸素透過量.....	63
2.6.4	まとめ	68
2.7	2章のまとめ.....	69
	参考文献.....	71
3.	内部鋼材の腐食挙動.....	73
3.1	鋼材腐食	73
3.1.1	腐食メカニズム	73
3.1.2	腐食の種類	75
3.1.3	pH が鉄筋の腐食に及ぼす影響及び腐食発生限界塩化物イオン濃度	75
3.2	腐食の評価	78
3.2.1	自然電位法による腐食評価	78
3.2.2	分極抵抗法による腐食評価	79
3.2.3	不動態グレイド判定による評価方法.....	82
3.2.4	腐食発生限界塩化物イオン濃度の評価方法	84
3.3	海水練りコンクリートの内部鋼材の腐食.....	86
3.3.1	自然電位法を用いた腐食評価の結果.....	86
3.3.2	分極抵抗法を用いた腐食評価の結果.....	99
3.3.3	不動態グレイド判定を用いた腐食評価結果	111
3.3.4	鉄筋周囲の付着塩化物，腐食減肉量，腐食発錆面積.....	113
3.3.5	鋼材の腐食発生限界塩化物イオン濃度	118

3.4 3章のまとめ.....	123
4. 鉄筋コンクリートの寿命予測.....	125
4.1 鉄筋コンクリートの寿命	125
4.1.1 潜伏期の評価方法	126
4.1.2 進展期の評価方法	126
4.2 塩害環境下における潜伏期および進展期の予測結果.....	128
4.2.1 塩害環境下における海水練りコンクリートの潜伏期.....	128
4.2.2 塩害環境下における海水練りコンクリートの進展期.....	130
4.3 海水練り鉄筋コンクリートの寿命予測	133
4.3.1 塩害環境における海水練りコンクリートの寿命予測.....	133
4.3.2 中性化環境における海水練りコンクリートの寿命予測	135
4.4 4章のまとめ.....	137
参考文献.....	138
5. 結論.....	139

1. 序論

1.1 背景

コンクリートはビル、橋梁、トンネルなどあらゆる構造物に使用される建設材料であり、我々の生活と密接な関係がある。その理由として、建設現場で水、セメント、骨材などの材料によって容易に設計者が意図する形状に施工できることが挙げられる。しかしながら、コンクリートには容易に施工できる一方で、使用環境によって様々な劣化が生じる。例えば、海洋環境下で使用されるコンクリートは塩害とよばれる、鉄筋コンクリートの内部鋼材を腐食させる劣化現象が挙げられる。塩害によって、鉄筋コンクリートの内部の鋼材が腐食すると、引張の荷重に弱い鉄筋コンクリートの引張の耐力が低下し重大な事故を起こしかねない。また、鉄筋コンクリートを作製する際の練混ぜ水に塩分が混入することで同様の劣化現象が生じる可能性がある。そのため、塩害は鉄筋コンクリートを作製する際に最も注意が払われている劣化現象であるとともに、事故の原因として最も多い項目である。このような背景から塩害に関しては、土木学会など国内外の様々な規格で練混ぜ水に含まれる塩分の規制値を設けることや、鉄筋コンクリート中に混入した塩分を外部から取り除く方法などの対処方法が提案されており、適切な施工・管理を行うことで多く事故を未然に防ぐことができている。

塩害によるコンクリート構造物の事故を防ぐため、塩分の混入した水をコンクリートの材料として使用しないなど規格が提案されている一方で、世界気象機関（WMO）の報告によると、西暦 2025 年までに世界の人口の約 3 分の 2（50 億人）が淡水不足により飲み水さえ不足する事態が予測されており、その対応策が農業・工業・生活用水の側面で求められている。この将来的な淡水不足問題の解決する代替水資源として、最も利用価値があると考えられるものの一つとして海水が挙げられる。そのため、コンクリートでは材料として大量の水が使用されていることから、将来的な水不足への対応は否応にも求められる。しかしながら、前述した通り海水をコンクリートの材料として使用することは塩害の作用を受けるため多くの規格で禁止されているのが現状である。そのため、海水中に含まれる塩分の影響を抑えることで、海水を鉄筋コンクリートの材料として使用する新たな手法を考案する必要がある。

海水のコンクリートへの使用を可能とする材料として挙げられるのが、本研究で用いる高炉スラグ微粉末である。高炉スラグ微粉末は、製鉄過程において発生する産業副産物であり、セメントに一定量混和すると外来塩化物に対する抵抗性が高い材料という観点から、従来からコンクリートの材料として使用されてきた。高炉スラグ微粉末は外来塩化物に対する抵抗性だけでなく、内在塩化物に対する抵抗性に関しても高炉スラグ微粉末を使用すると抵抗性が高まるとされている。それは海水中に含まれる塩化物イオンをコンクリートの硬化過程の水和反応によって、塩害の影響を抑制する能力であり、これまでに大即による研究によって、高炉スラグを使用した場合の海水による鉄筋コンクリートの塩害を抑制する効果が証明されている。これらの検討から高炉スラグ微粉末を使用した海水練り鉄筋

コンクリートは使用可能性が高いことが証明された一方で、海水を練混ぜ水として使用したコンクリートを実際に使用するうえで、設計耐用寿命を決定する際に必要な物性値に関しては未だ十分に検討されていない。

以上のことから、本研究では高炉スラグ微粉末を用いた海水練りコンクリートの様々な物性値の検討を行い、海水を用いた鉄筋コンクリートの寿命を評価する。

1.2 既往の研究の整理

本節では、海水を使用したコンクリートの既往の研究について整理する事で、高炉スラグを用いた海水練りコンクリートを新たな手法として提案するために、検討が不足している項目を明らかにし、本研究の目的を明確なものとする。

1.2.1 既往の研究の概要

1975 年から現在までに発行された論文の内、“海水”および“コンクリート”の二つのキーワードで論文検索（J Dream2 を用いて）を行った。

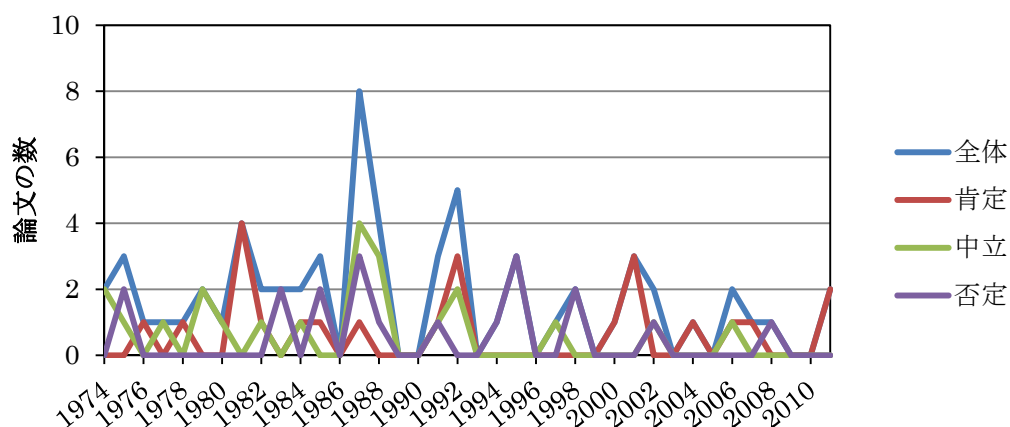


図 1.2.1.1 調査した 68 論文の数と年代の関係

その結果、約 2000 の論文が対象となった。それらが、海水、海水を模擬した溶液（塩水、人工海水）、海砂を用いた供試体や実構造物を対象に研究を行った論文かどうか判断し、結果的に全 68 の論文を見つけ出した。

その 68 の論文を強度、腐食、物質透過の実験項目に分類した結果を図 1.2.2.1 に示す。

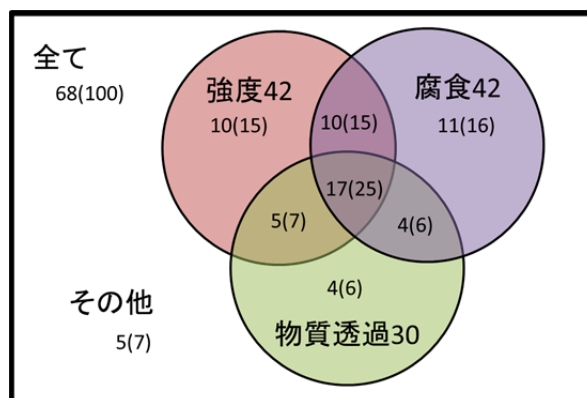


図 1.2.1.2 実験項目による分類

その結果、図 1.2.1.2 に示す様に強度と腐食に関する論文の数が最も多く、68 の論文の内 42 の論文で検討されていた。また物質透過に関する論文は 30 であった。なお、同一の論文で強度、腐食、物質透過など同時に取り組まれている場合もあった為、ベン図を用いて内訳を示した。ただし、() 内の単位は%とする。

次に、68 の論文で用いられたセメント種について分類した結果を図 1.2.2.2 に示した。

なお、B F S（22 個）およびF A（12 個）に関する論文はO P C（40 個）に関する内容も含めて議論している為、分類せず重複した状態で割合を算出している。

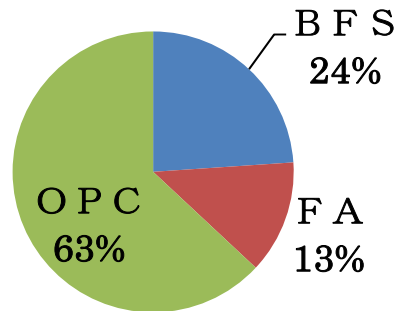


図 1.2.1.3 各論文で使用されたセメント種の割合

図 1.2.1.3 で各種セメントにおいて検討された結果、海水（海砂などを使用した場合も含む）をコンクリートに使用する事に対する各論文の見解を図 1.2.1.4 に示した。

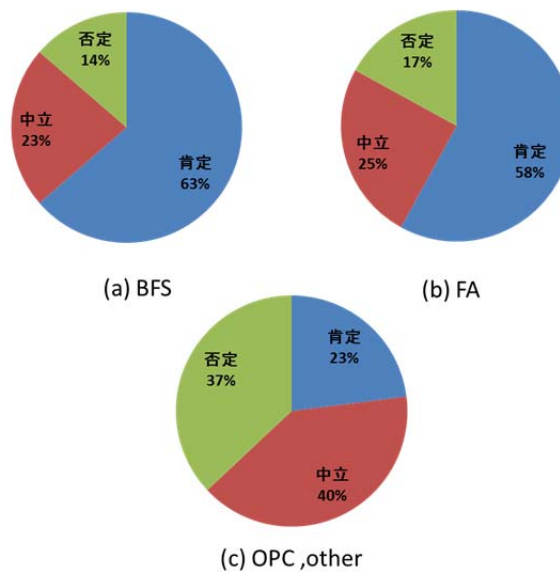


図 1.2.1.4 各セメント種の肯定・否定・中立に分類した結果

図 1.2.1.4 に示すように普通セメント（OPC）以外のセメント種を用いた海水練りコンクリートは肯定的な意見が多いことが分かる。一方、普通セメントは否定的な論文が多いことが分かる。その内訳を図 1.2.1.5 に示した。

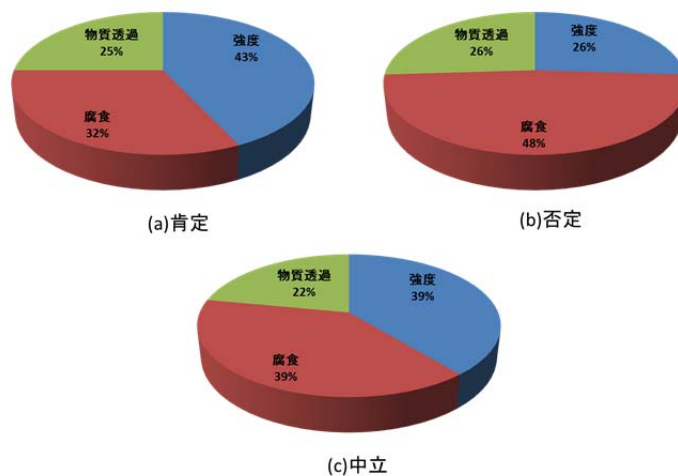


図 1.2.1.5 普通セメント 肯定・否定・中立の内訳

図 1.2.1.5 をみると、否定的な論文においては腐食に関する項目が多く、肯定論文では強度に関する項目が多かった。次に、図 1.2.1.6 に本研究で用いる高炉スラグ微粉末を用いた海水練りコンクリートの研究結果が肯定的であった結果を示す。なお高炉スラグに関する論文は全部で 22 であり、肯定が 14、中立が 5、否定が 3 であった¹⁻¹⁸⁾。

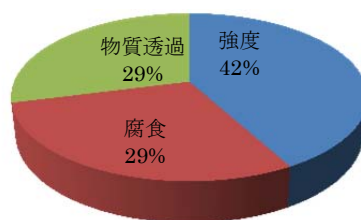


図 1.2.1.8 高炉セメント 肯定に関する論文の内訳

海水練り高炉セメントを否定する研究は少なく、肯定論文に関しては強度に関する検討が多いことがわかった。

以上より、高炉スラグ微粉末を用いた場合、強度に関して肯定されている場合が多く腐食に関する検討は十分でないことがわかった。また、普通セメントの場合は腐食に関する検討において否定的な意見が多いことがわかった。これらの調査結果から、得られた知見、とくに高炉スラグ微粉末を使用した場合のものを次節以降にて示す。

1.2.2 高炉スラグ微粉末

高炉スラグ微粉末は製鉄所において、溶鋳炉に投入された材料のうち、鉄鉱石から鉄分を除いた残りの部分、石灰石、コークスの灰分などが溶融された状態で銑鉄の上に浮かんだものが高炉スラグ微粉末であり、 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO を主成分とする。表 1.2.2.1 に示したように普通ポルトランドセメントと比較して高炉スラグ微粉末中には、 CaO が少なく、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO が多く含有している。

表 1.2.2.1 高炉スラグ微粉末

化学成分表[質量%]	普通ポルトランドセメント	高炉スラグ微粉末
SiO_2	20.38	33.58
Al_2O_3	5.18	14.26
Fe_2O_3	3.37	0.41
CaO	63.96	43.13
MgO	1.88	6.05
SO_3	2.24	
Na_2O	0.4	0.24
K_2O	0.4	0.35
[cm^2/g]	3420	4550

1.2.3 海水練りコンクリートの物性に関する研究

1.2.3.1 強度に対する影響

海水をコンクリートの練混ぜ水として使用すると、海水中に含まれる NaCl によって凝結促進作用があると報告されている²⁷⁾。特に、初期材令（材令 7 日）における強度増進が期待され普通セメントを用いた場合、最大で 2 割程度増進する。しかしながら、長期材令（28 日，91 日）における強度は淡水を用いた，同配合のコンクリートに比べて強度低下もしくは同程度という結果も報告されている。

高炉セメントを使用したコンクリートに対して練混ぜ水に海水を用いた場合に関しては、海水練りした供試体を 10 年間実環境において曝露した大即による研究結果から、28 日強度に比べて 10 年後における強度の変化は最大でも 2% 程度であったことから、練混ぜ水に海水を使用する事に対して問題点は少ないと考えられる²⁸⁾。

1.2.3.2 塩化物イオン固定化能力

表 1.2.2.1 に示すように、高炉スラグ微粉末は、 Al_2O_3 が多いことから、 C_3A の生成量が普通セメントに比べて多い。海水を練混ぜ水として使用した場合、フリーデル氏塩とよばれるクロロアルミン酸カルシウム $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ を生じる。したがって、高炉スラグ微粉末の置換率を高めることでセメントの C_3A 含有率が高ければ高いほど、また、混合物の単位セメント量が多ければ多いほど、より多くの塩化物イオンが固定化される¹⁹⁾と考えられる。しかしながら、高炉スラグ微粉末を 55% 以上置換すると水和反応の低下がみられるため²⁰⁾、最適な置換率の決定を行う必要がある。

置換率の上昇により、フリーデル氏塩によって塩化物固定化能力が上昇するとともに、高炉セメント硬化体は普通セメント硬化体より毛細間空隙の細孔径分布が小径側にあり、緻密化するため、塩化物イオンや硫酸塩イオンなど外来の塩化物に対する抵抗性が高まる。とくに海水練混ぜの作用によって、初期材令（材令 1 日）における反応は最も促進されるとされており、この影響は置換率が高ければ高いほど影響は大きい²¹⁾。

1.2.3.3 塩化物イオン拡散

海水練りによって、初期に塩化物が混入した場合の外来塩化物拡散現象を検討した研究はない。そのため、本研究では海水を練混ぜ水として用いた場合に初期に混入する内在塩化物が外来塩化物の拡散現象に与える影響を確認し、定量的な物性値を提案する。

1.2.3.4 中性化

ここまで海水を練混ぜ水として使用することによる塩害に対する影響について示したが、つぎに塩害に次ぐ鉄筋コンクリートの劣化現象として中性化について示す。中性化は、セメントの持つ高い pH を空気中に存在する二酸化炭素などの影響によって低下させることで腐食が発生することによる鉄筋コンクリートの劣化現象である。塩害に対しては、高い抵抗性を持つ高炉セメントであるが、既往の研究からも、中性化に対する抵抗性は普通セメントに比べて低下することが報告されている。強度に関しては、プレーンコンクリートの場合は問題にならないとされているが、鉄筋コンクリートを用いた場合の腐食に関しては、特に練混ぜ水に海水を使用した際、中性化速度はより一層加速するとされている。この理由として、海水中に含まれる塩化物イオンの作用で水酸基イオン濃度が上昇することが挙げられる。セメント中のアルミン酸 3 石灰はセメント重量の約 0.4% までの塩化物イオンを取りこんでフリーデル氏塩を生成するので、これによって細孔溶液中の塩化物イオンが減少する。これに見合う量の陰イオン（塩化物イオン）が必要となり、固相に存在する水酸化カルシウムが溶出し、セメント硬化体の pH が低下することで中性化速度が上昇する。さらに、中性化によって硬化セメントペーストが破壊され、塩化物を中性化曝露面から鉄筋方向に押し込むことで鉄筋コンクリートの一部に塩化物が濃縮するという濃縮現象がある。そのため、中性化速度の早い高炉セメントを用いた場合、中性化と塩害が複合的に作用する場合、中性化による pH 低下と濃縮による塩害によって海水を練混ぜ水として使用すると鉄筋コンクリートに対して重大な劣化を示す可能性が高い²²⁾。この複合劣化に関しては、内部鋼材に普通鋼を用いるのではなく、ステンレス鉄筋やエポキシ鉄筋を使用することで対応する方法が検討されている。

以上より、内部鋼材には普通鋼を、セメントには高炉セメントを用いた海水練り鉄筋コンクリートを提案するためには、中性化と塩害の複合劣化環境下における使用は難しいと考えられる。

表 1.2.3.4.1 二酸化炭素濃度

中性化環境	二酸化炭素濃度, %
室外	0.03
室内	0.07
水中および海水中	0.001—0.003

そのため、表 1.2.3.4.1 に示した様に中性化の作用を無視することが出来る海洋環境において塩害のみの影響に絞った検討を行う。ただし、海水練りしたコンクリートの中性化に関する検討は未だに十分ではないため、本研究において中性化速度係数などの物性値については明らかにした。

1.2.3.5 酸素透過

鉄筋の腐食は、鉄筋表面に存在する不動態皮膜が塩化物イオンなどのハロゲンイオンの作用によって破壊されることで開始する。

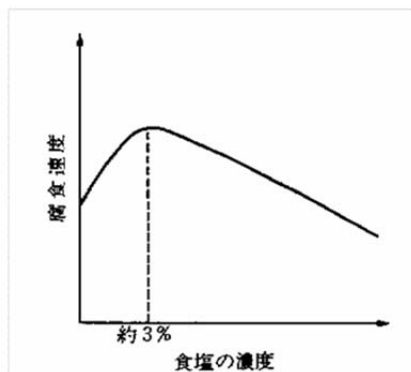


図 1.2.3.5.1 腐食速度と食塩濃度の関係

図 1.2.3.5.1 に示すように、鉄筋の腐食速度は食塩濃度で約 3% まで線形的に上昇するが、その後の塩化物の影響による腐食速度は低下することがわかる。しかしながら、腐食は一度不動態皮膜が破壊された後も進展する。この理由は、その他の腐食進展要因である水および酸素の供給である。そのため、不動態が破壊された後の鉄筋の腐食を理解する上で、海水練りコンクリートの酸素透過を把握する必要がある。しかしながら、既往の研究で海水練りコンクリートの酸素透過について検討した例はない。

1.2.4 海水練りコンクリート中の鉄筋腐食に関する研究

前節に示した通り，本研究では海洋環境における鉄筋コンクリートを対象としている．海洋環境，とくに海水中に曝露される鉄筋コンクリートは中性化による pH の影響を無視することができる．そのため，pH はセメント種に依存する．高炉セメントは普通セメントに比べて水酸化カルシウムの量が少ないため pH が低い．また，水和反応が遅く材令 28 日程度まで化学的に安定な状態になりにくい．

表 1.2.4.1 15 年間，海洋環境で曝露した海水練りコンクリート中の腐食

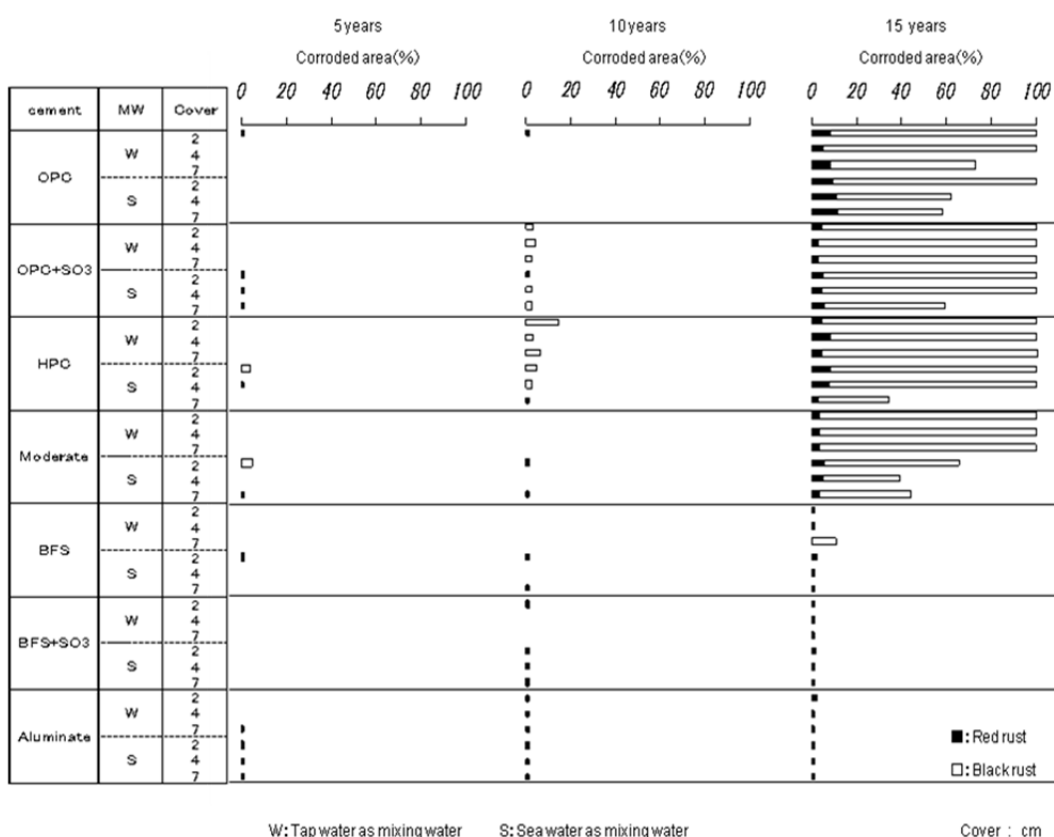
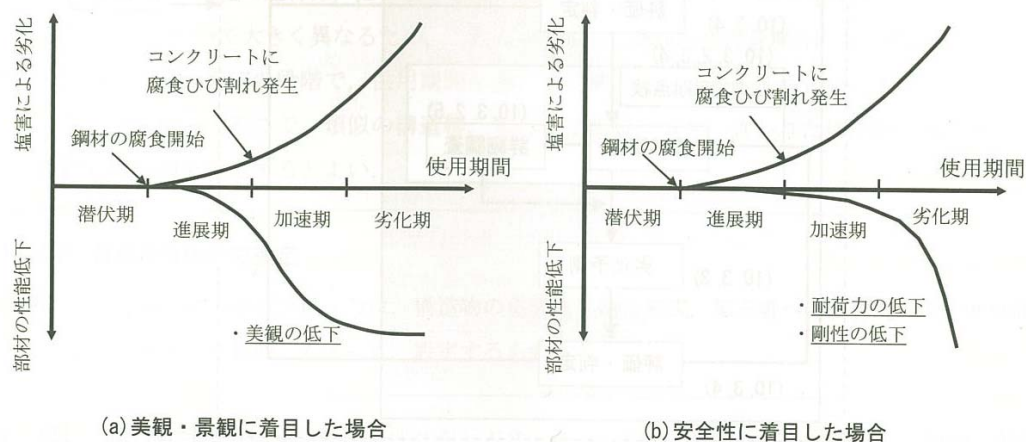


表 1.2.4.1 に示した大即らによる 15 年間海洋環境下で腐食を評価した結果をみると，高炉セメント（表中：BFS）は初期の材令（表中 5 年）では普通セメント（表中：OPC）よりも腐食発生が早い．つまり，これは初期において化学的に不安定であること，pH が低いことに依存する．しかしながら，15 年後の結果をみると明らかに普通セメントを用いた方が腐食量は多く，高炉セメントを用いた場合はほとんど腐食が 5 年における結果から進行していないことがわかる．

この原因は，コンクリートは図 1.2.4.1 に示した通り，コンクリートには劣化の段階が潜伏期・進展期・加速期・劣化期の 4 つがあり，高炉セメントを用いた 5 年目の結果は腐食開始のタイミングを指す潜伏期の終了を意味すると考えられる．つまり，潜伏期の終了は高炉スラグを用いた方が普通セメントにくらべて早く迎える傾向にあり，その後の腐食の進行（進展期・加速期・劣化期）は普通セメントを使用した場合の方が早いことを意味

すると考えられる。



特に進展期の腐食の進行は塩化物や pH の影響よりも酸素の供給量に依存するとされており、高炉セメントを使用した場合、鉄筋周囲の空隙や高炉セメントの持つ還元性によって酸素の供給量が普通セメントに比べて低くなる可能性が高い。

以上のことから、高炉セメントを用いた海水練りコンクリートは pH や化学的不安定により腐食の発生は早い可能性があるが、その後の腐食進行は遅いため、普通セメントを水練り使用した鉄筋コンクリートと比べても十分な耐久性を持つ可能性がある。

1.2.5 海水練りコンクリートの使用規制の規格

前節までに、海水練りコンクリートを使用することの危険性および可能性を示してきた。前述した通り、海水練りコンクリートは混入する塩化物から表 1.2.5.1 に示した様々な規格で禁止されている。また、鉄筋の腐食発生限界塩化物イオン濃度は土木学会標準示方書によるとコンクリート 1m³ あたりに 1.2kg とされている。

表 1.2.5.1 塩分規制 ²⁶⁾

国	協会or規格	規制値
日本	日本建築学会	コンクリート中に含まれる全塩化物量: 0.3kg/m ³
	土木学会	練混ぜ時のコンクリートに含まれる全塩化物量(無筋コンクリートを除く): 0.3kg/m ³
アメリカ	ACI 222R	鉄筋コンクリート(乾燥環境): セメント重量当たり0.15%(可溶性塩分)
		鉄筋コンクリート(湿潤環境): セメント重量当たり0.08%(可溶性塩分)
		プレストレスコンクリート: セメント重量当たり0.06%(可溶性塩分)
	ASTM C 1152	鉄筋コンクリート(乾燥環境): セメント重量当たり0.15%(全塩分)
		鉄筋コンクリート(湿潤環境): セメント重量当たり0.08%(全塩分)
		プレストレスコンクリート: セメント重量当たり0.06%(全塩分)
	ASTM C 1218	鉄筋コンクリート(乾燥環境): セメント重量当たり0.15%(可溶性塩分)
		鉄筋コンクリート(湿潤環境): セメント重量当たり0.08%(可溶性塩分)
		プレストレスコンクリート: セメント重量当たり0.06%(可溶性塩分)
ヨーロッパ	EN 206-1	無筋コンクリートもしくは防錆処理を施した鉄筋を埋設した鉄筋コンクリート: セメント重量当たり1.0%(全塩分)
		普通鉄筋および他の鉄筋を埋設したコンクリート: セメント重量当たり0.2-0.4%(全塩分)
		プレストレスコンクリート: セメント重量当たり0.1-0.2%(全塩分)

これらの基準の規制値によって、海水を練り混ぜ水とすると約 3.0kg/m³ 混入するため使用することができない。しかしながら、網野による研究結果 ²³⁾からは高炉セメントを用いた場合は単位水量 171kg/m³ の水セメント比 0.5 の場合は約 3.7kg/m³ を腐食発生限界塩化物イオン濃度として提案している。一方で、普通セメントを使用した場合においても、同様の配合で 1.6kg/m³ という腐食発生限界塩化物イオン濃度を提案している。

したがって、現状で土木学会において提案されている腐食発生限界塩化物イオン濃度は、安全側に規定されている可能性が高く、水不足の背景からも今後見直しをする必要があると考えられる。また、現状で海水練り鉄筋コンクリートの使用は禁止されているが、1.2.6 節に示す地域において海水を練混ぜ水として使用した事例が報告されている。

1.2.6 実構造物における調査結果

実構造物における海水練りコンクリートの使用実例として図 1.2.6.1 に示した地域で報告されている。

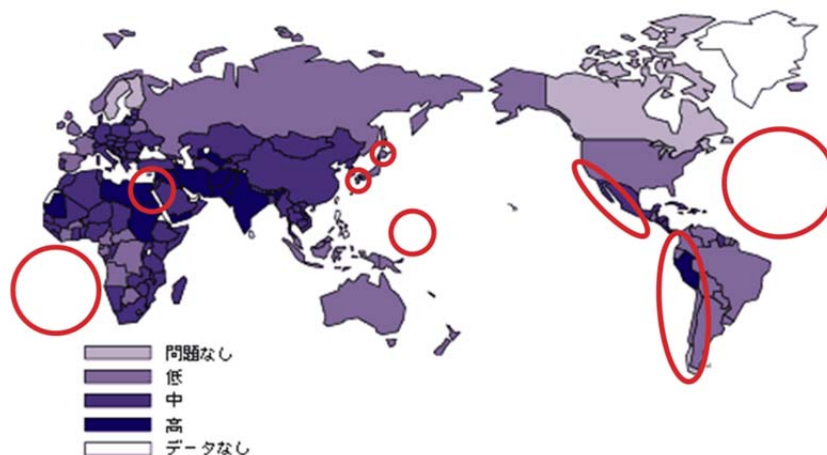


図 1.2.6.1 海水練りコンクリートを使用が確認された事例

例えば、第二次世界大戦当時、日本およびアメリカによってグアムにおいて建設された構造物を調査した結果、12の構造物を調査し、そのうち8の構造物が海水練りや海砂を使用しているにもかかわらず劣化がほとんど無く健全な状態であった。この理由としては水比を 0.45 として施工した事で、物質透過性が低下し酸素や塩化物の浸透しにくくなった為であるとされており、高炉セメントを使用したという報告はないが、十分な耐久性をもつことが明らかになった²⁴⁾。

一方、海水練りコンクリートによって、実際に事故が起こった事例について次に示す。それは中東における Arabian Gulf において建設されたプラントによる事故である。使用された構造物に用いられた練混ぜ水は、真水を確保することが難しい環境であったため、現場から 1km 離れた海から練混ぜ水を確保した。その結果、建設から数年で図 1.2.5.2 に示すような鉄筋の腐食が原因による劣化が多々確認された。

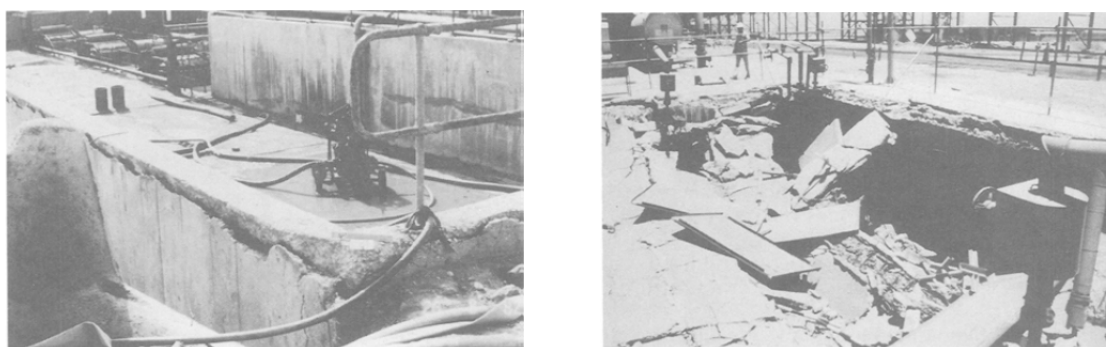


図 1.2.6.2 海水練りによって発生した塩害による事例

この様な、劣化を招いた原因として挙げられていた結論が、練混ぜ水に海水を用いたこと、また周辺が海洋環境であったことによる外来塩化物による劣化の促進にあったとされ

ている²⁵⁾。しかしながら、この事例において使用されたセメントが耐硫酸性セメントであり、塩害に対する抵抗性が低かったなど、海水練りコンクリートを使用する上での配慮が不足していたことが問題点であったと考えられる。

1.2.7 既往の研究のまとめ

本節では、前節までに示した既往の研究結果を総括し、海水練りコンクリートを実現するための問題点を明らかとし次節における目的を明らかとする。

・海水練りコンクリートを使用する上での問題点

- 海水練りによって混入する塩化物によって、塩害作用によって構造物の劣化が促進される。
- 普通セメントを用いた場合、塩化物イオンをセメント水和生成物中に取り込み、鉄筋に対する塩化物の影響を低下させる能力が低い。
- 普通セメントを用いた場合、外来塩化物に対する抵抗性が低いため、練混ぜによる内在塩化物の作用とともに複合的な劣化が生じる。
- 高炉セメントを用いた場合、水和反応が遅いこと、pH が低いことから、初期に腐食が発生する可能性が高い。
- 高炉セメントを用いた場合、中性化に対する抵抗性が低いことに加え、海水を練混ぜ水とすることより、中性化速度が増進するため、塩害および中性化の複合劣化環境における使用は難しい。

・海水練りコンクリートの利用可能性

- 低水セメント比の普通セメントやフライアッシュセメントを用いた場合、外来塩化物の影響を低下させることが可能となる。そのため、内在塩化物のみの影響を抑制すれば使用できる可能性もある。
- 高炉セメントを用いた場合、練混ぜによって混入する塩化物イオンを水和生成物であるフリーデル氏塩中に取り込むことで、塩化物の影響を抑制できる。
- 高炉セメントを用いた場合、腐食が発生したのちの腐食の進行が普通セメントに比べて遅いことから、潜伏期および進展期の寿命で評価すると、普通セメントを水練りした場合よりも長い寿命を持つ可能性が高い。
- 高炉セメントを用いた場合、外来塩化物に対する抵抗性が高いことから、内在および外来の塩化物による複合劣化を避けることができる可能性が高く、海洋環境においても十分に利用出来る可能性が高い。

以上の点から、高炉セメントを用いた場合において、海洋環境で使用する場合は高炉セメントを用いた場合、海水練りコンクリートを使用することが出来る可能性が高い。

1.3 本研究の目的

鉄筋コンクリートの練混ぜ水として海水を使用することは、海水中に含まれる塩化物イオンが内部鋼材の腐食を誘発するという観点から国際的に禁止されている。しかしながら、2025年までに世界人口の三分の二が飲み水の確保さえ難しくなるという報告を鑑みると、コンクリート産業における海水の積極利用が望まれる。これまでの研究や実例から海水を使用したコンクリートは産業副産物である高炉スラグを普通セメントに混和した高炉セメントの使用によって実用可能性が証明されている。

海水練りコンクリートの実用可能性が証明されている一方、海水練りコンクリートの具体的な物性値に関しては明らかになっていないため、実構造物に適応する際、設計耐用年数（寿命）など定量的に決定することができない。そこで本研究では、海水練りコンクリートの寿命を定量的に評価することを目的とし、寿命を定量的に評価するうえで必要な物性値である塩化物イオンの拡散、中性化、酸素透過性などの物質透過性や、海水練りコンクリート中に埋設された鉄筋の腐食速度および腐食発生限界塩化物イオン濃度に関して普通セメント、高炉スラグを40、55、70%普通セメントに置換した高炉セメント3種類の計4種類のセメントの水セメント比0.3、0.5および0.7の配合について物性値の検討を行った。この過程で練混ぜ水に海水を用いた場合の各物性値におよぼす影響についても検討を行った。

1.4 本研究の構成

本研究は、鉄筋が埋設された海水練りコンクリートの寿命を定量的に評価することを目的とする。コンクリートの寿命は図 1.4.1.1 に示した通りである。

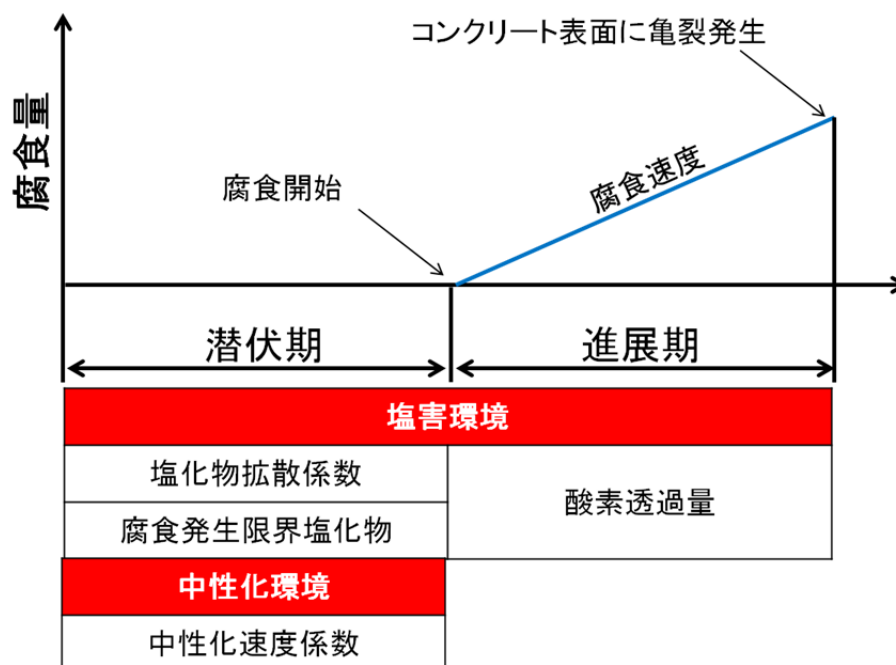


図 1.4.1.1 本研究における寿命の定義

本研究では、塩害環境および中性化環境における海水練りコンクリートの寿命を評価する。

塩害環境では、潜伏期と進展期の二つの期間を持った寿命で評価する。潜伏期は埋設した鉄筋の腐食が開始するまでの期間である。そのため、腐食が発生するのに必要な塩化物である腐食発生限界塩化物濃度と、その塩化物に到達するまでの期間を算出する塩化物拡散係数の物性値が必要となる。また、進展期は腐食が発生し、鉄筋の腐食生成物によってコンクリートの表面に亀裂が入るまでの期間である。そのため、進展期を評価するには、進展期における腐食速度（腐食生成物が生成する速度）とコンクリートの表面に亀裂が入るのに必要な腐食生成物量を検討する必要がある。亀裂が生じるのに必要な腐食生成物量は既往の研究を引用した。また、進展期における腐食速度は、酸素透過量から算出することが可能となるため、進展期における酸素透過量の物性値を検討することで、進展期の終了までの期間を算出する。

中性化環境では、潜伏期の終了までの期間を寿命とする。中性化における潜伏期の終了は、中性化が鉄筋の表面に到達するまでの期間であるため、中性化速度係数を明らかにすることで寿命を評価することができる。

以上より、塩害および中性化における海水練りコンクリートの寿命を定量的に評価するために本研究では図 1.4.2 に示す構成に従って研究を進める。

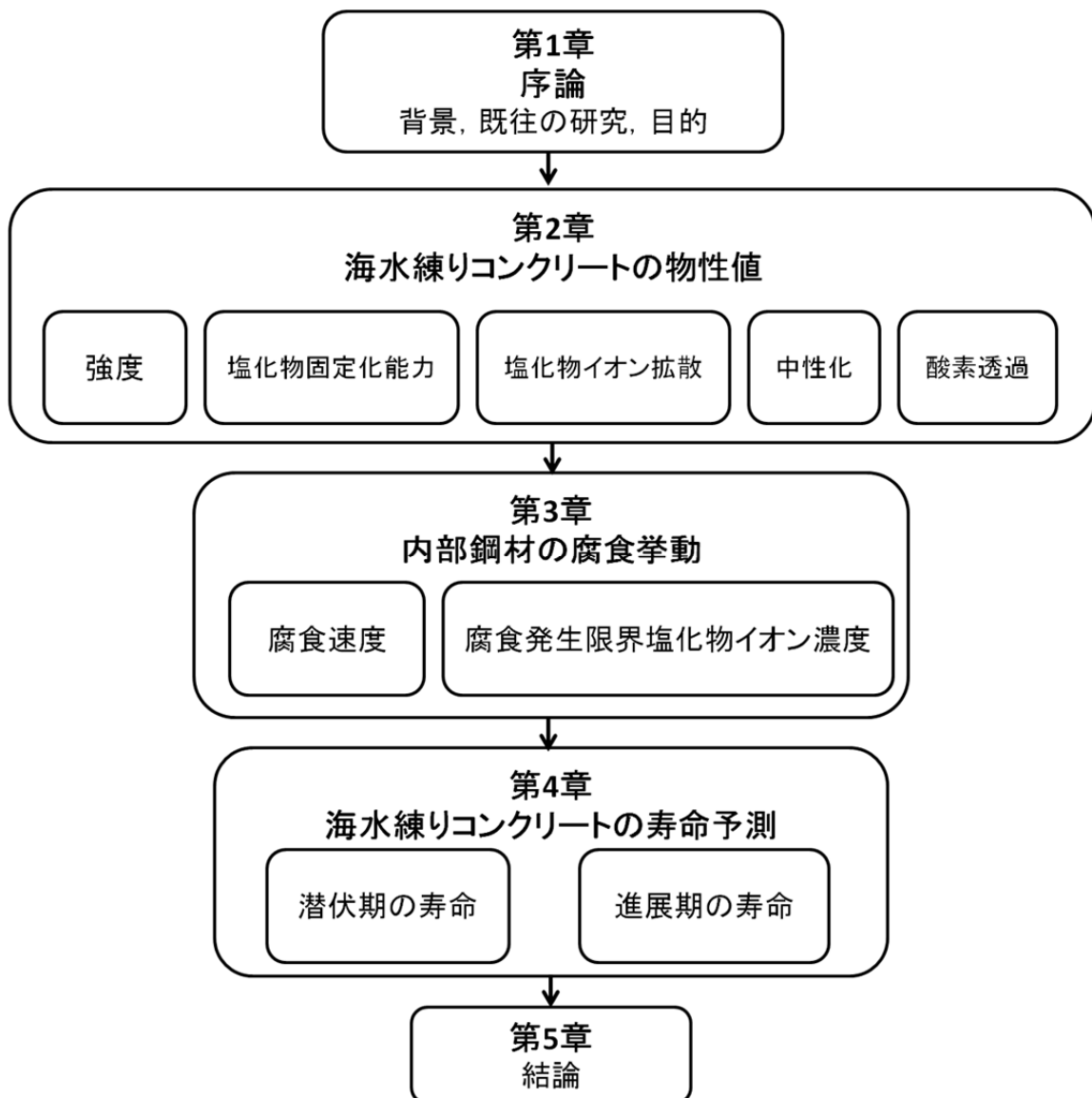


図 1.4.2 研究の構成

図 1.4.1 に示す様に, 第 1 章の序論では背景, 既往の研究および目的について示す. ここで定めた海水練りコンクリートの寿命を定量的に評価する目的を達成するため, 第 2 章では海水練りコンクリートの塩化物イオンの強度, 固定化能力, 塩化物イオンの拡散, 中性化速度, 酸素透過などの物質透過性についての物性値を明らかにする. 第 3 章では, 第 2 章で示した材料物性を用いて海水練り鉄筋コンクリートの腐食速度および腐食発生限界塩化物イオン濃度を定める. 第 4 章では, 第 2・3 章から得られた海水練り鉄筋コンクリートの物性値を用いて, 定量的な寿命予測を行う. 第 5 章においては, 各章における結論を示し, 本研究全体の結論を最後に示す.

参考文献

1. Hiroki Maenami, Naruki Saito and Hideki Ishida, Influence of chloride additives of solidifying soil at room temperatures, Environmental Issues and Waste Management Technology, pp.49-pp.55
2. Rick A. Ehlert, Coral Concrete at Bikini Atoll, Concrete international, January 1991, pp.19-24
3. Shinobu Ozaki and Noriyuki Sugata, Sixty-Year Old Concrete in a Marine Environment, pp.173-pp.182
4. J.F.C Gayner, Concrete in hot climates, precast concrete, April 1979, pp.169-pp.173
5. 斎藤 泉, 一番南にあるコンクリート (沖ノ鳥島), コンクリート工学, Vol.40, No.9, 2002.9, pp.164-pp.167
6. C.L. Searles, D. Slaton, and S. E. Thomasen, World War II Concrete Structure on Guam, Concrete Structures, pp.1335-pp.1345
7. 山路徹, 海洋に位置するコンクリート構造物の耐久性照査手法に関する研究, 港湾空港技術研究所資料 No.1232, June 2011
8. Th. N. Skoulidakis, Corrosion Problems in Greece and Contribution to their Solution by the Laboratory of Physical Chemistry and Applied Electrochemistry of the National Technical University of Athens, Br.Corros. J., 1979, Vol.14, No.2, pp.61-pp.68
9. VLADIMIR NOVOKSHCHENOV, Deterioration of reinforced concrete in the marine industrial environment of the Arabian Gulf – A case study, Materials and Structures, 1995, 28, pp.392-pp.400
10. Vladimir Novokshenov, Corrosion of Reinforce Concrete in the Persian Gulf Region, MATERIALS SELECTION & DESIGN, January 1995, pp.51-pp.55
11. Jerome P. O'Connor, Member, ASCE, Middle Eastern Concrete Deterioration Unusual Case History, pp.201-pp.212
12. James R. Libby, Three Chloride-Related Failure in Concrete Structures, Concrete International, June 1987, pp.29-pp.31
13. H. El-Diamony, R.El-Sheikh and M. Y. Haggag, Zagazig, The Durability of Sulphate-Resisting, Portland Blast – Furnace Slag and Ordinary Portland Cement Pastes in Ground and Sea Waters, TIZ- Facheberichte, Vol.107, No.12, 1983, pp.880-pp.882
14. Yasushi Fujiwara, Tsuyoshi Maruyama and Eiji Owaki, Degradation of concrete buried in soil with saline ground water, Nuclear Engineering and Design No.138, 1992, pp.143-pp.150
15. 小林 清周, 最近における鉄筋腐食の実例, 鉛と亜鉛 第 58 号 1975 年 11 月, pp54-pp.59
16. 長嶺安一, 山川哲雄, 沖縄にある某 RC 造事務所ビルの耐久・耐震調査, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.19, No.2, 1997, pp.369-pp.374
17. 伊良波繁雄, 山川哲雄, 森永繁, 沖座徳雄, 沖縄県の公営 RC 造集合住宅に関する塩害による建物損傷調査と被害状況の推定, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.19, No.1, 1997, pp.1015-pp.1020
18. 山川哲雄, 伊良波繁雄, 知念秀起, 沖縄県の公営集合住宅の塩害による建物損傷調査,

コンクリート工学年次論文報告集, Vo.17, No.1, 1995, pp.895-pp.900

19. A.M.Neville, ネビルのコンクリートバイブル, pp.704-705
20. 合田義・岩浅瑛太・名和豊春, 高炉スラグ添加セメント硬化体における塩化物イオンの拡散モデル, *Cement Science and Concrete Technology*, No.66, 2012
21. 古谷大輔, 東京工業大学修士論文, pp.47
22. 小林一輔, コンクリートの炭酸化に関する研究, *土木学会論文集*, No.433/V-15, pp.1-14, 1991.8
23. 網野貴彦, 空間的位置を考慮した栈橋上部工の塩害劣化要因の定量評価と劣化予測に関する研究, 東京工業大学 学位論文, pp.152
24. C.L.Searles .et al, World War II Concrete Structures on Guam, *Concrete Structure*, pp.1335-pp.1345
25. Jerome P.O'Connor, Middle Eastern Concrete Deterioration: Unusual Case History
26. 河野 豊, コンクリートの劣化現象(塩害について), *II C REVIEW*, 2008.4, No.39, pp.31-pp.35
27. 柳場重正・川村満紀・山田祐定・高桑二郎, 練混ぜ水に海水を使用したコンクリートの諸性状について, *The Society of Materials Science*, pp.425-pp.431
28. 大即信明, コンクリート中の鉄筋の腐食に及ぼす塩素の影響に関する研究, 運輸省港湾技術研究所 港湾技術研究所報告 第24巻 第3号, 1985.9

2. 海水練りコンクリートの物性値

2.1 実験概要

本節では、第 4 章における海水練りコンクリートの寿命を評価するうえで必要な塩化物イオン固定化能力、塩化物イオン拡散係数、中性化速度係数、酸素透過量などの物性値を明らかにする。

2.1.1 供試体

第 2.3 節（塩化物イオン固定化能力）、2.4 節（塩化物イオン拡散）、2.5 節（中性化速度）においてはコンクリート供試体を、第 2.2 節（強度）、2.6 節（酸素透過）、3.3 節（塩害環境下における腐食速度）、3.4 節（内部鋼材の腐食発生限界塩化物イオン濃度）においてはモルタル供試体を使用した。はじめに、コンクリート供試体を表 2.1.1.1 に示した。

表 2.1.1.1 に示すコンクリート配合表に従って、本節において使用する供試体を作成した。目標スランプは 8 ± 4 とし、目標空気量は $3\pm 2\%$ （水比が 0.3 の水練り供試体は $4\pm 2\%$ ）とした。練混ぜた各種コンクリートを $\phi 10\times 20$ cm の円筒型枠に打設後、普通セメントは 5 日間、高炉セメントおよびフライアッシュセメントを用いたコンクリートは 7 日間湿空養生した。その後、打設下面のみを残してエポキシ樹脂を塗布し、硬化後 20℃人工海水中に浸漬した。また、中性化計測用の供試体は表 2.1.3.1 に示した供試体と同様で中性化の影響を打設面および打設下面のみに限定するため、側面をアルミシートにて被覆した。

普通セメントおよび高炉セメントを用いたモルタル供試体は表 2.1.1.2 に示した条件とし、1 cm のかぶりを設け、 $\phi 13$ mm $\times$ 100mm の丸鋼 SR-235 を埋設した。また、供試体は各配合につき 3 個以上作製した。それらは全て表 2.1.1.2 中に記載した。打設後、曝露面 1 面を残してエポキシを塗布し、表中に示した 20℃の各養生水中で 7 日間養生を行った。その後、海洋環境下における飛沫帯の促進環境を想定し 50℃NaCl 濃度 3% 塩水噴霧環境下に各供試体を曝した。なお、砂結合材比は 2 とした。

表 2.1.1.1 コンクリート配合（塩化物イオン拡散係数および中性化速度算出用）

呼び記号	水比	練混ぜ水	s/a,%	単位量, kg/m3							スラン プ,cm	空気量,%
				単位水量	普通セメント	高炉スラグ	細骨材	粗骨材	AE減水剤	減水剤		
0.3OPC-W	0.3	水道水	38	168	560	0	615	1000	3.4	0.028	6.0	1.9
0.3B40-W					369	224	610	989	3.4	0.028	10.5	2.2
0.3B55-W					252	308	607	987	3.4	0.028	11.5	2.3
0.3B70-W					168	392	604	984	2.8	0.028	11.0	2.0
0.3OPC-S		人工海水			560	0	639	1015	5.6	0.022	8.0	4.8
0.3B40-S					336	224	629	1007	5	0.028	8.0	6.0
0.3B55-S					252	308	629	1002	4.8	0.028	7.0	4.4
0.3B70-S					168	392	626	1000	4.8	0.022	11.0	5.0
0.5OPC-W	0.5	水道水	42	171	342	0	764	1052	1.4	0.017	5.0	3.0
0.5B40-W					205.2	136.8	748	1047	1.4	0.021	10.5	3.0
0.5B55-W					153.9	188.1	748	1044	1.2	0.021	7.5	2.9
0.5B70-W					102.6	239.4	748	1041	1.2	0.021	8.0	2.8
0.5OPC-S		人工海水			342	0	764	1052	1.4	0.017	7.0	3.0
0.5B40-S					205.2	136.8	748	1047	1.4	0.021	13.0	3.1
0.5B55-S					153.9	188.1	748	1044	1.2	0.021	10.5	3.1
0.5B70-S					102.6	239.4	748	1041	1.2	0.021	11.5	3.0
0.7OPC-W	0.7	水道水	46	174	248.6	0	870	1018	1	0.01	7.5	3.1
0.7B40-W					149.2	99.4	868	1013	1	0.01	7.5	2.4
0.7B55-W					111.9	136.7	865	1013	1	0.011	10.0	2.6
0.7B70-W					74.6	174	865	1010	0.7	0.011	6.0	2.5
0.7OPC-S		人工海水			248.6	0	870	1018	1	0.01	3.5	3.8
0.7B40-S					149.2	99.44	868	1013	1	0.01	4.5	3.1
0.7B55-S					111.9	136.7	865	1013	1	0.011	10.0	3.5
0.7B70-S					74.6	174	865	1010	0.7	0.011	6.5	4.5
呼び記号	水比	練混ぜ水	s/a,%	単位量, kg/m3							スラン プ,cm	空気量,%
				単位水量	普通セメント	フライアッシュ	細骨材	粗骨材	AE減水剤	減水剤		
0.5FA10-W	0.5	水道水	42	171	307.8	34.2	761	1047	1.368	0.017	11.0	1.8
0.5FA30-W					239.4	102.6	754	1036	1.026	0.021	10.0	1.6
0.5FA10-S					307.8	34.2	761	1047	1.368	0.017	9.5	4.0
0.5FA30-S					239.4	102.6	754	1036	1.026	0.021	8.0	2.1
0.7FA10-W	0.7	人工海水	46	174	307.8	34.2	761	1047	1.368	0.017	11.0	1.8
0.7FA30-W					239.4	102.6	754	1036	1.026	0.021	10.0	1.6
0.7FA10-S					307.8	34.2	761	1047	1.368	0.017	9.5	4.0
0.7FA30-S					239.4	102.6	754	1036	1.026	0.021	8.0	2.1

ただし、高炉スラグを用いたコンクリートは使用したセメント総量に対して 0.2%せつこ
うを添加している。

表 2.1.1.2 普通セメントおよび高炉セメントを用いたモルタル供試体

水セメント比	高炉スラグ置換率,%	練混ぜ水	養生水	呼び記号
0.3	0(OPC)	蒸留水	蒸留水	0.3_111
				0.3_112
				0.3_113
		蒸留水	人工海水	0.3_121
				0.3_122
				0.3_123
		人工海水	人工海水	0.3_131
				0.3_132
				0.3_133
	40(B40)	蒸留水	蒸留水	0.3_211
				0.3_212
				0.3_213
		蒸留水	人工海水	0.3_221
				0.3_222
				0.3_223
		人工海水	人工海水	0.3_231
				0.3_232
				0.3_233
	55(B55)	蒸留水	蒸留水	0.3_311
				0.3_312
				0.3_313
		蒸留水	人工海水	0.3_321
				0.3_322
				0.3_323
		人工海水	人工海水	0.3_331
				0.3_332
				0.3_333
	70(B70)	蒸留水	蒸留水	0.3_411
				0.3_412
				0.3_413
		蒸留水	人工海水	0.3_421
				0.3_422
				0.3_423
		人工海水	人工海水	0.3_431
				0.3_432
				0.3_433

ただし, 高炉スラグを用いた場合, セメント総量に対して 0.2%せっこうを添加している.
また, S/C は 2 とした.

表 2.1.1.2 つづき 1 普通セメントおよび高炉セメントを用いたモルタル供試体

水比	置換率, %	練混ぜ水	養生水	供試体呼び記号
0.5	0(OPC)	蒸留水	蒸留水	0.5 111
				0.5 112
				0.5 113
				0.5 114
				0.5 115
				0.5 116
		蒸留水	人工海水	0.5 121
				0.5 122
				0.5 123
				0.5 124
				0.5 125
				0.5 126
		人工海水	人工海水	0.5 131
				0.5 132
				0.5 133
				0.5 134
				0.5 135
				0.5 136
	40	蒸留水	蒸留水	0.5 211
				0.5 212
				0.5 213
		蒸留水	人工海水	0.5 221
				0.5 222
				0.5 223
				0.5 224
				0.5 225
				0.5 226
		人工海水	人工海水	0.5 231
				0.5 232
				0.5 233
				0.5 234
				0.5 235
				0.5 236
	55	蒸留水	蒸留水	0.5 311
				0.5 312
				0.5 313
		蒸留水	人工海水	0.5 321
				0.5 322
				0.5 323
		人工海水	人工海水	0.5 331
				0.5 332
				0.5 333
	70	蒸留水	蒸留水	0.5 411
				0.5 412
				0.5 413
				0.5 414
				0.5 415
				0.5 416
		蒸留水	人工海水	0.5 421
				0.5 422
				0.5 423
		人工海水	人工海水	0.5 431
				0.5 432
				0.5 433
				0.5 434
				0.5 435
				0.5 436

ただし, 高炉スラグを用いた場合, セメント総量に対して 0.2%せつこうを添加している.
また, S/C は 2 とした.

表 2.1.1.2 つづき 2 普通セメントおよび高炉セメントを用いたモルタル供試体

水セメント比	高炉スラグ置換率, %	練混ぜ水	養生水	呼び記号
0.7	0(OPC)	蒸留水	蒸留水	0.7_111
				0.7_112
				0.7_113
		蒸留水	人工海水	0.7_121
				0.7_122
				0.7_123
		人工海水	人工海水	0.7_131
				0.7_132
				0.7_133
	40(B40)	蒸留水	蒸留水	0.7_211
				0.7_212
				0.7_213
		蒸留水	人工海水	0.7_221
				0.7_222
				0.7_223
		人工海水	人工海水	0.7_231
				0.7_232
				0.7_233
	55(B55)	蒸留水	蒸留水	0.7_311
				0.7_312
				0.7_313
		蒸留水	人工海水	0.7_321
				0.7_322
				0.7_323
		人工海水	人工海水	0.7_331
				0.7_332
				0.7_333
	70(B70)	蒸留水	蒸留水	0.7_411
				0.7_412
				0.7_413
		蒸留水	人工海水	0.7_421
				0.7_422
				0.7_423
		人工海水	人工海水	0.7_431
				0.7_432
				0.7_433

ただし、高炉スラグを用いた場合、セメント総量に対して 0.2%せっこうを添加している。
また、S/C は 2 とした。

次に本研究で用いたセメントおよび骨材の特性を示す。

表 2.1.1.3 普通セメント 化学成分

密度	比表面積	圧縮強さ, N/mm ²			化学成分, %				
g/cm ³	cm ² /g	3 日	7 日	28 日	MgO	SO ₃	ig-loss	全アルカリ	塩化物イオン
3.16	3210	30.6	44.6		0.96	2.19	2.15	0.53	0.019

表 2.1.1.4 高炉スラグ微粉末 化学成分 1

化 学 成 分 (%)														塩 基 度	Cl
ig-loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Ti ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	S	Total		
0.07	33.97	14.51	0.30	42.31	6.42	0.04	0.20	0.28	0.65	0.01	0.35	0.89	100.00	1.86	0.004

表 2.1.1.5 高炉スラグ微粉末 化学成分 2

ブレン	活性度指数 (%)			密度	フロー値比
(cm ² /g)	7d	28d	91d	(g/cm ³)	(%)
4310	65	96		2.91	102

表 2.1.1.6 フライアッシュ

ig-loss, %	SiO ₂ , %	Al ₂ O ₃ , %	CaO, %	ブレン 値, cm ² /g	密度, g/cm ³	ガラス 化 率, %	塩基度	フロー 値 比, %	活性度指数, %	
									28 日	91 日
1.2	56.5	29.6	2.5	3630	2.23	74.1	0.58	110	84	95

表 2.1.1.7 使用した骨材

	表乾密度, g/cm ³	F. M	吸水率, %
細骨材密度	2.61	2.52	1.88
粗骨材密度	2.61	6.95	0.57

次に、表 2.1.1.1 に示したコンクリートのすべての配合は練混ぜ水に水道水もしくは海水を用いている。ただし、本研究では練り混ぜ水としての海水に人工海水を使用している。この人工海水を作成する為の化学成分を表 2.1.1.8 に示した。

表 2.1.1.8 人工海水の化学成分

塩類	g/L
塩化ナトリウム (NaCl)	24.54
塩化マグネシウム ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	11.10
硫酸ナトリウム (Na_2SO_4)	4.09
塩化カルシウム (CaCl_2)	1.16
塩化カリウム (KCl)	0.69
炭酸水素ナトリウム (NaHCO_3)	0.20

表 2.1.1.8 に示した人工海水の成分から、Cl⁻濃度に換算すると 1.98%となる。この塩化物イオン濃度を用いて表 2.1.1.1 に示したコンクリートに初期に混入する塩化物は算出している。

2.2 海水練りモルタルの強度

2.2.1 実験概要

本節では、表 2.1.1.2 に示した各配合のモルタル供試体を用いて物理的な物性について明らかにする。

2.2.1.1 強度の評価方法

本研究では表2.1.1.2の水セメント比0.5のパターンの供試体用いて実験を行った。表 2.1.1.2に示した供試体は表中に示した各配合における養生条件に従い7日間養生した。その後、7カ月間各配合の養生水中に浸漬曝露を行った。

表2.1.3.2に示した水比0.5のパターンの供試体は角柱供試体であるため、JIS A1107に従って試験を行った。試験の結果は6回の試験の結果を平均して評価を行っている。

2.2.2 各配合に対する海水の強度に対する影響

2.2.2 節で示した実験方法に従い表 2.1.1.2 の供試体は図 2.2.3.1 に示した。

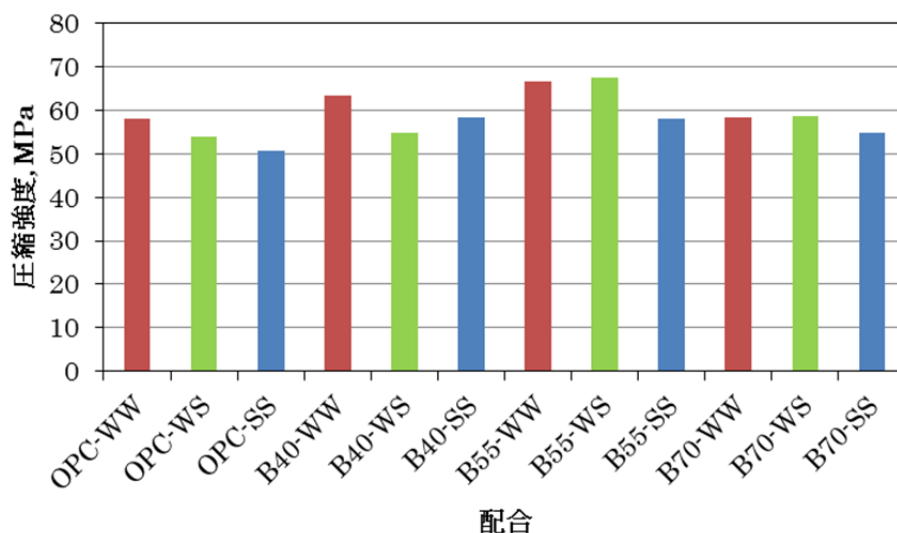


図 2.2.2.1 材令 7 カ月における水セメント比 0.5 の普通セメントおよび高炉スラグを用いた供試体の圧縮強度

図 2.2.2.1 の結果が示す様に、海水を練混ぜ水として使用した供試体の方が若干の強度低下が確認できた。ここで普通セメントを水練り、水養生した結果を基準に各条件の供試体の強度を比較した結果を表 2.2.2.1 に示した。

表 2.2.2.1 普通セメントの水練り・水養生を基準とした各配合の圧縮強度および各配合の水練り・水養生を基準とした各配合の水練り・水養生以外の圧縮強度

配合	圧縮強度,MPa	各配合/OPC水練り	各配合水練り以外/各配合水練り
OPC-WW	58.1	1	1
OPC-WS	53.9	0.93	0.93
OPC-SS	50.7	0.87	0.87
B40-WW	63.3	1.09	1
B40-WS	54.9	0.95	0.87
B40-SS	58.5	1.01	0.92
B55-WW	66.7	1.15	1
B55-WS	67.5	1.16	1.01
B55-SS	58.2	1.00	0.87
B70-WW	58.3	1.00	1
B70-WS	58.8	1.01	1.01
B70-SS	54.9	0.94	0.94

表 2.2.2.1 に示す通り普通セメント水練り・水養生(OPC-WW)と比較した各配合の水練り・水養生の圧縮強度は同程度もしくは最大で 1 割程度の増強であった。この結果は高炉スラグの水和反応により空隙が緻密化した結果、本研究の長期強度が増強したと考えられる。各配合の海水練り・海水養生の強度は、普通セメントの水練り・水養生の結果に比べて高炉スラグを一定量置換した配合において同程度の強度を示した。強度低下を示した場合は普通セメントを使用した海水練り・海水養生の場合であり、既往の研究³¹⁾の結果とも一致する。この結果と既往の研究³¹⁾を鑑みると、高炉スラグを用いた場合の強度は海水練りによって強度低下を示さないと考えられる。

2.2.3 まとめ

- 海水を練混ぜ水として使用した場合、高炉スラグを 40%置換の配合が最も強度が高くなることがわかった。
- 海水を練混ぜ水として使用した場合、約 1 割程度練混ぜ水に水を用いた普通セメントに比べて強度の低下を示すことがわかった。
- 練混ぜ水に水を用いて、養生水に海水を使用した場合、高炉スラグ 55%置換した配合の強度が増進する場合もあったが、ほとんどの配合で練混ぜ水に水を使ったものが最も高い強度を示した。

2.3 塩化物イオンの固定化能力

本節ではコンクリートの塩化物イオン固定化能力について示す。本研究の塩化物イオンの固定化能力は初期（普通セメントは 5 日，高炉セメントは 7 日）の結果と長期材令（4 カ月）の結果の比較を行い，各配合の固定化能力について検討した。

2.3.1 実験概要

2.3.1.1 塩化物イオン固定化能力

コンクリート中には図 2.3.1.1 に示す様な 2 種類の塩化物が存在するとされている。

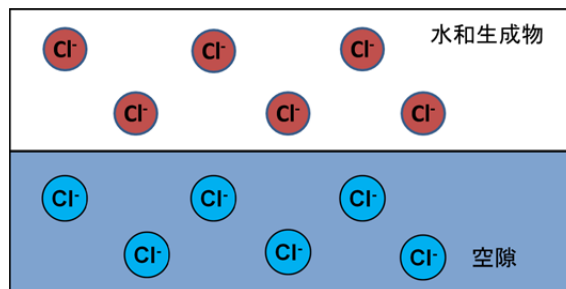


図 2.3.1.1.1 コンクリート中に存在する塩化物

一つ目は，フリーデル氏塩（ $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot yH_2O$ ）などのセメントの水和生成物中に取り込まれる塩化物で，固定塩化物と呼ばれる。二つ目は，コンクリート中の空隙や鉄筋の周辺の境界に存在する空間に存在する塩化物で，可溶性塩化物もしくは自由塩化物と呼ばれる。これら二つの塩化物の総量を全塩化物と呼ぶ。したがって，固定塩化物の割合が全塩化物に対して多い配合が固定化能力の高い配合と言える。

現状の多くの基準では表 2.3.1.1.1 に示した通り規制値で制限されているうえに，土木学会が腐食発生限界塩化物として提案している $1.2kg/m^3$ は全塩化物の総量によって規格化されており，可溶性塩化物や固定塩化物を考慮して決定していない。この二つの塩化物のうち，特に可溶性塩化物は空隙や鉄筋周囲の溶液中に存在する為に内部鋼材の腐食に与える影響が大きい。そこで本節では，第 4 節で固定化能力を考慮した鉄筋コンクリートの寿命予測を行う為に必要な固定化能力について水セメント比や高炉スラグの置換率の変化に注目して各配合の固定化能力の実験的検討を行った。

表 2.3.1.1.1 塩化物規制値

国	協会or規格	規制値
日本	日本建築学会	コンクリート中に含まれる全塩化物量: $0.3\text{kg}/\text{m}^3$
	土木学会	練混ぜ時のコンクリートに含まれる全塩化物量(無筋コンクリートを除く): $0.3\text{kg}/\text{m}^3$
アメリカ	ACI 222R	鉄筋コンクリート(乾燥環境): セメント重量当たり0.15% (可溶性塩分)
		鉄筋コンクリート(湿潤環境): セメント重量当たり0.08% (可溶性塩分)
		プレストレスコンクリート: セメント重量当たり0.06% (可溶性塩分)
	ASTM C 1152	鉄筋コンクリート(乾燥環境): セメント重量当たり0.15% (全塩分)
		鉄筋コンクリート(湿潤環境): セメント重量当たり0.08% (全塩分)
		プレストレスコンクリート: セメント重量当たり0.06% (全塩分)
	ASTM C 1218	鉄筋コンクリート(乾燥環境): セメント重量当たり0.15% (可溶性塩分)
		鉄筋コンクリート(湿潤環境): セメント重量当たり0.08% (可溶性塩分)
		プレストレスコンクリート: セメント重量当たり0.06% (可溶性塩分)
ヨーロッパ	EN 206-1	無筋コンクリートもしくは防錆処理を施した鉄筋を埋設した鉄筋コンクリート: セメント重量当たり1.0% (全塩分)
		普通鉄筋および他の鉄筋を埋設したコンクリート: セメント重量当たり0.2-0.4% (全塩分)
		プレストレスコンクリート: セメント重量当たり0.1-0.2% (全塩分)

2.3.1.2 固定化能力の評価方法

本節で使用した供試体は表 2.1.1.1 に示したコンクリートを用いており，打設後，普通セメントを使用した供試体は 5 日間，高炉セメントおよびフライアッシュを用いた供試体は 7 日間湿空養生した．本節における塩化物イオン固定化能力の検討では養生直後を初期とし，練混ぜにより混入した塩化物の固定化能力に注目した．

長期材令における塩化物イオン固定化能力は 2.3 節の拡散係数を算出する為に用いた塩化物イオンの分布の結果を用いた．図 2.3.1.2.1 に示した様に，外来塩化物が到達していない深さにおける可溶性塩化物と全塩化物の割合から固定化能力の算出を行った．なお，図 2.3.1.2.1 は灰色の点線は初期に海水練りにより混入した塩化物の結果である．つまり，初期全塩化物を超える塩化物濃度を示している結果は塩水中などに浸漬した事によって外部から塩化物が侵入した結果塩化物濃度が上昇している事を示している．より具体的な評価方法に関しては第 2.4 節を参考にされたい．

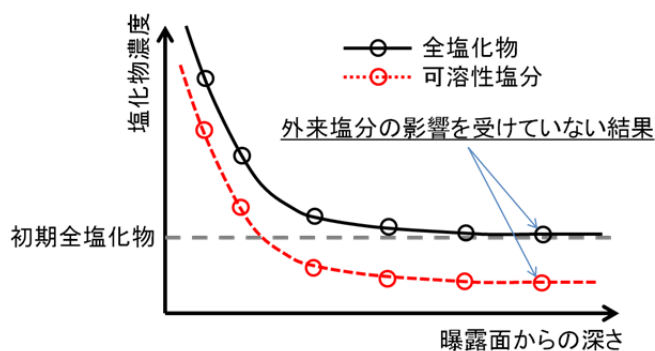


図 2.3.1.2.1 塩化物イオンの分布

コンクリート中の塩化物イオンの分析には，JCI-SC8(硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析用試料の採り方)に従い，平均組成を表す様に注意して採取を行う．はじめに粉砕用装置や器具を用いて， $149\mu\text{m}$ を全通させるように粉砕する．粉砕した粉体を用いて各配合の全塩化物（可溶性塩化物および固定塩化物を含む塩化物）および可溶性塩化物イオンの分析を行う．

はじめに全塩化物の分析手順を以下に示した（各手順で計量した値は逐一記録した.）.

1. 上述した紛体を約 10 g ビーカに測り採る.
2. 測り採った 10 g の紛体に約 50 g の硝酸溶液(2N)を加える.
3. このとき、溶液の pH が 3 以下になるようにする. 3 以上であれば更に硝酸溶液を加えて pH3 以下になるようにする.
4. 粉体および硝酸溶液が入ったビーカを時計皿で覆い、スターラで攪拌しながら加熱し 5 分間煮沸する. このとき、時計皿に付着している水滴はビーカに戻す.
5. 煮沸を終えた溶液をガラス漏斗で吸引ろ過する. このとき、ビーカ内部に付着した溶液を蒸留水で洗浄し、洗浄した蒸留水に関しても計量し同様にろ過を行う.
6. ろ過を終えた溶液を用いて、一定の割合に希釈した後イオンクロマトグラフィにより塩化物イオンの分析を行う.

つぎに、可溶性塩化物の分析手順を示す.

1. 全塩化物分析同様に、紛体を約 10 g ビーカに測り採る.
2. ビーカに約 50 g の蒸留水を測り採り入れる.
3. 粉体および蒸留水の入ったビーカをスターラで攪拌しながら温度 20 度（室温）もしくは温度 50 度に加熱し 30 分間しんとうする.（基準では、しんとう温度は 50 度であるが、高炉セメントを用いたコンクリートの紛体は温度の影響を受け固定化された塩化物イオンが溶出する可能性がある為、本研究では 20 度および 50 度の水温で検討を行った.）
4. その後、可溶性塩分の抽出を吸引ろ過で行う.
5. 抽出した溶液をソルメイト（電位差滴定法）により塩化物イオン濃度の分析を行う.

2.3.2 海水練りによって混入する初期塩化物の固定化能力

2.3.2.1 各配合の初期固定化能力および可溶性塩分の分析温度による固定化能力の違い

本節では前節までに示した手順に従い表 2.1.1.1 に示した配合の固定化能力を水セメント比，高炉スラグ置換率，フライアッシュ置換率のパラメータを設けて検討した結果について示す。はじめに表 2.1.1.1 に示した供試体に混入した初期全塩化物量を現場配合から計算した塩分量および全塩化物分析および可溶性塩化物分析から算出した初期混入塩化物を表 2.3.2.1.1 に示した。

表 2.3.2.1.1 初期混入塩化物（OPC 材令 7 日，BFS 材令 5 日）

W/C	セメント種	呼び記号	置換率,%	示方配合 単位水量, kg/m ³	示方配合 混入塩化 物, kg/m ³	現場配合 単位水量, kg/m ³	現場配合 混入塩化 物, kg/m ³	全塩化 物,kg/m ³	可溶性塩 化物50℃, kg/m ³	可溶性塩 化物20℃, kg/m ³
0.3	OPC	0.3OPC-S	0	168	3.3	118	2.3	3.2	2.2	1.2
		0.3B40-S	40			122	2.4	3.5	2.1	1.4
	BFS	0.3B55-S	55			123	2.4	2.5	2.1	1.1
		0.3B70-S	70			124	2.5	2.9	2.5	1.6
0.5	OPC	0.5OPC-S	0	171	3.4	159	3.1	3	1.9	1.5
		0.5B40-S	40			159	3.1	2.8	1.5	1.2
	BFS	0.5B55-S	55			160	3.2	3	2.2	1.4
		0.5B70-S	70			160	3.2	3.5	2.8	2.4
	FA	0.5FA10-S	10			135	2.7	—	1.6	—
		0.5FA30-S	30			138	2.7	—	1.7	—
0.7	OPC	0.7OPC-S	0	174	3.4	162	3.2	2.8	1.6	1.4
		0.7B40-S	40			162	3.2	3	1.5	1.3
	BFS	0.7B55-S	55			162	3.2	2.6	1.8	1.2
		0.7B70-S	70			163	3.2	2.5	2.3	2.1
	FA	0.7FA10-S	10			137	2.7	—	2	—
		0.7FA30-S	30			138	2.7	—	2.5	—

なお，現場配合および示方配合により混入したコンクリート 1m³あたりの全塩化物量は練混ぜ水に用いた人工海水の塩化物イオン濃度より算出した。塩化物イオンの全塩化物イオン濃度は Cl⁻=19823ppm（約 1.98%）とした。

表 2.3.2.1.1 の内，全塩分と可溶性塩分の割合を図 2.3.2.1.1，図 2.3.2.1.2 に示した。図 2.3.2.1.1 の結果は 20℃の蒸留水を用いて可溶性塩分を抽出し，図 2.3.2.1.2 の結果は可溶性塩分を 50℃の温水抽出したものである。なお，20℃の蒸留水で抽出した可溶性塩化物に関してはフライアッシュを使用した供試体の固定化能力については検討していない。表 2.3.2.1.2 に両者の固定化能力の比較を行った結果を示した。

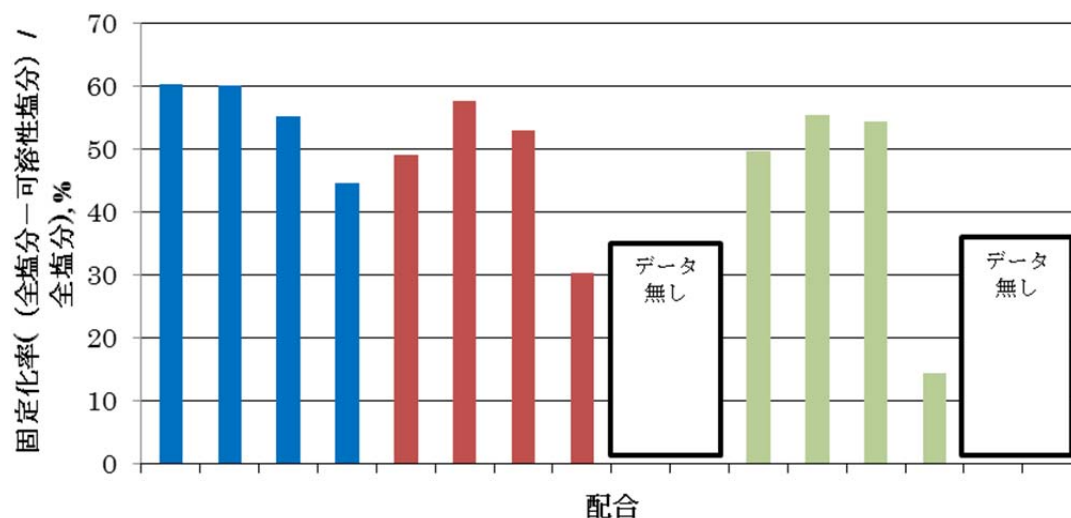


図 2.3.2.1.1 固定化率（可溶性塩分 20℃抽出）

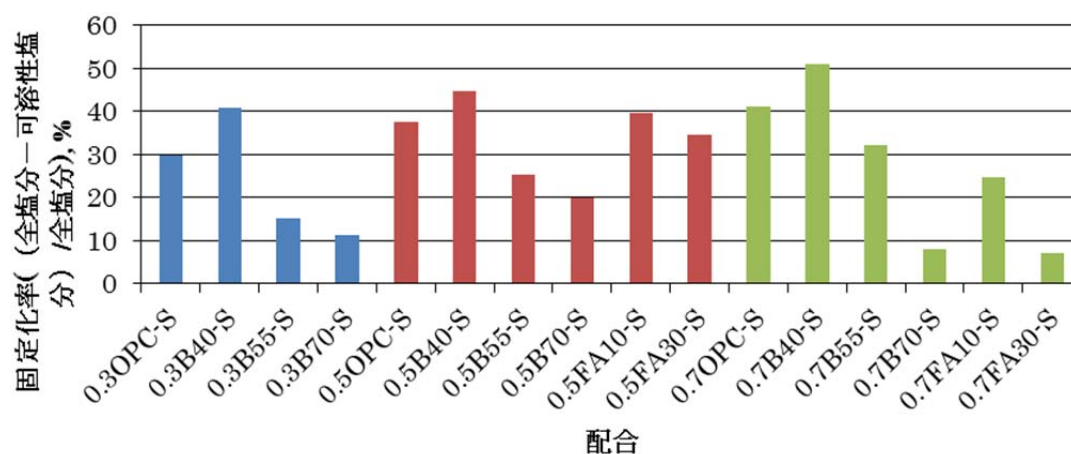


図 2.3.2.1.2 固定化率（可溶性塩分 50℃抽出）

図2.3.2.1.1および図2.3.2.1.2の固定化率を比較した表2.3.2.1.2の結果から、50℃の温水で抽出した可溶性塩化物イオンは20℃常温下で抽出した可溶性塩分に比べて大きい値を示したことが分かる。その為、固定化率（可溶性塩分/全塩分）が20℃で可溶性塩分を抽出した結果の方が高い固定化率を示した。この理由として、JCIの提案する50℃による可溶性塩分の分析方法（硬化コンクリートに含まれる塩分の分析方法(JCI-SC4:2004)）にあると考えられる。JCIの方法によると可溶性塩化物イオンは厳密には細孔溶液中に存在する自由塩化物イオン量と等しくなく、50℃の温水で抽出される可溶性塩化物イオンには、20℃常温下で吸着塩素として存在する成分、あるいはフリーデル氏塩等の固相塩素の一部も含まれると予想される¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾為である。したがって、50℃で抽出した可溶性塩分の結果を用いると各種配合の固定化率は低く見積もられている可能性が高い。そこで、本研究では図2.3.2.1.1に示した20℃の常温蒸留水で可溶性塩分を抽出した結果が実環境における可溶性塩化物の

条件に近いと考え、各配合の固定化率を20℃の結果によって評価した。

表 2.3.2.1.2 固定化率の比較

呼び記号	20℃抽出による固定化率,%	50℃抽出による固定化率,%	20℃の結果/50℃の結果
0.3OPC-S	60.4	29.7	2.0
0.3B40-S	60.2	40.8	1.5
0.3B55-S	55.2	15.2	3.6
0.3B70-S	44.6	11.4	3.9
0.5OPC-S	49.1	37.6	1.3
0.5B40-S	57.7	44.8	1.3
0.5B55-S	53.1	25.5	2.1
0.5B70-S	30.2	20.0	1.5
0.5FA10-S	—	39.7	—
0.5FA30-S	—	34.6	—
0.7OPC-S	49.8	41.3	1.2
0.7B40-S	55.5	51.1	1.1
0.7B55-S	54.4	32.1	1.7
0.7B70-S	14.4	8.1	1.8
0.7FA10-S	—	24.7	—
0.7FA30-S	—	7.2	—

20℃常温水により抽出した塩化物イオン固定化能力の結果である図 2.3.3.1 によると水セメント比に依って各配合の固定化率に変化はあるが、いずれの水セメント比

(w/C=0.3,0.5,0.7) の場合においても高炉スラグを 40%置換した配合が最大の固定化率を示した。この結果は置換率を高めると高炉スラグ微粉末に含有する酸化アルミニウムの量が上昇する為にフリーデル氏塩の生成量が増加し、固定化率が上昇するという考えからかけ離れた結果となるが、既往の研究によると高炉スラグを 55%以上置換すると反応率が急激に低下するという報告³⁵⁾がなされていることから、高置換率の配合(BFS50%,BFS70%)は、図 2.3.2.1.1 に示した初期(養生終了直後(材令 7 日))の時点での水和反応が十分でなかった為に固定化率が低い値を示した可能性があり長期的な固定化率の変化に注目する必要がある。その結果に関しては次節において説明を行う。

2.3.2.2 材令4カ月における固定化能力および材令7日における初期固定化能力との比較

2.3.2.1 節において初期固定化能力について示した。その結果、高炉スラグを40%置換した場合が最も固定化能力が高い事が分かった。しかしながら、高炉スラグの置換率を上昇させる事によって酸化アルミニウムの量が増加する為、塩化物の固定能力の上昇が期待出来るが本研究の高炉スラグ置換率70%の結果をみると水セメント比によって固定化率の変化はあるが、OPCや高炉スラグ40%および50%置換の場合が60%程度の固定化能力である一方で10%から30%程度の固定化率にとどまっている。これらは高炉スラグの置換率上昇に伴い、水和反応の速度低下を招くため固定化率が低下した可能性が高い。そこで本節では長期材令（4カ月）における固定化能力の検討を行った。実験方法に関しては2.3.1.1 節で示した通りであり、各配合の外来塩化物の影響を受けていない曝露面からの深さにおける全塩分と可溶性塩分の結果を平均した結果から算出を行った。その結果を表2.3.2.2.1 および図2.3.2.2.1に示した。なお、使用した供試体は表2.1.1.1に示したコンクリート供試体の内、水セメント比0.5と0.7の場合における、海水を練混ぜ水として使用した配合である。

表 2.3.2.2.1 各配合の長期固定化能力

水セメント比	置換率, %	記号	全塩分, kg/m ³	可溶性塩分, kg/m ³	長期固定化能力, %	初期固定化能力, %	長期/初期
0.5	0(OPC)	0.5OPC-S	1.18	3.03	61	49	1.24
	40	0.5B40-S	1.27	2.71	53	58	0.92
	55	0.5B55-S	1.60	2.88	44	53	0.83
	70	0.5B70-S	2.13	2.92	27	30	0.89
0.7	0(OPC)	0.7OPC-S	1.44	2.89	50	50	1.00
	40	0.7B40-S	1.14	2.46	54	56	0.97
	55	0.7B55-S	1.48	2.50	69	54	1.27
	70	0.7B70-S	1.97	2.61	25	14	1.74

表 2.3.2.2.1 に示した結果を図 2.3.2.2.1 に図化した。

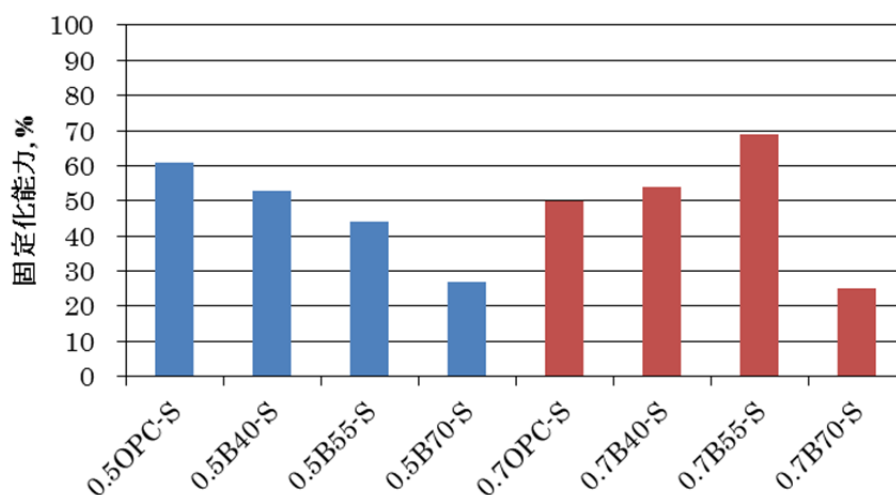


図 2.3.2.2.1 各配合の長期固定化能力

また、表 2.3.2.2.1 中に示した初期の固定化能力を基準とした長期的な固定化能力の結果をみると水セメント比0.7の結果に関しては、普通セメントおよび高炉スラグ40%置換した配合は初期の固定化率と長期固定化率に変化はなかった。一方、置換率55%と70%に関

しては水和反応の進行によって固定化率は 20%から 70%程度増加した。また、水セメント比 0.5 の OPC に関しては固定化率の増加が見られたが高炉スラグを置換した場合は 10%程度の低下が見られた。これは硫酸イオンなどの浸透により、フリーデル氏塩が分解され別の水和性生物へと変化したものと考えられる³⁴⁾。しかしながら、水セメント比の違いによっての固定化率の結果に差があらわれる事に関する原因は水酸化カルシウムの生成量の違いなどが考えられるが、現状で検討材料が無いため、今後の課題とする。

以上より、長期材令における固定化能力は水セメント比 0.5 に関しては 10%程度の低下となり、水セメント比 0.7 の場合、置換率 50%から 70%の置換率に関しては 20 から 70%程度の増加が見られた。いずれにせよ、鉄筋コンクリートに海水を使用する場合は初期の鉄筋に影響を与える塩化物の量を少なくする事が腐食を抑制する事となる為、初期の塩化物による腐食の影響を抑えるには高炉スラグを 40%もしくは 55%置換した高炉セメント B 種相当のセメントを使用する事が望ましい。

2.3.3 まとめ

- 塩化物イオンの初期固定化能力は、高炉スラグの置換率が 40 から 55%の間に最大の固定化能力があると考えられる。
- 長期的な固定化能力は、水セメント比によって変化するが高炉スラグを 70%置換した配合に関しては、初期から固定化能力が変化することなく低い値を示した。
- 可溶性塩分を分析する際の温度によって、可溶性塩分の濃度は大きく変化する。20℃に常温水による可溶性塩分の抽出の方が、実環境における状況を再現しているため、有用であると考えられる。

2.4 塩化物イオン拡散

塩害は鋼材を腐食させる物質であり，塩化物イオンのコンクリート中への浸透が劣化の及ぼす影響が大きい．したがって塩害の主たる原因であるコンクリート中における鋼材腐食を検討する為にはコンクリート中における塩化物イオンの移動現象を定量的に把握する事が重要である．特に本研究における海水練りコンクリートは初期に混入された塩化物イオンが存在する為，移動現象が従来の塩化物の拡散現象とは異なる可能性があり，第 4 章における寿命予測を行う上で海水練りコンクリートの移動現象（拡散係数）を理解する事は重要である¹⁵⁾．

2.4.1 見掛けの拡散係数の算出原理

コンクリートの表面塩化物イオン濃度および拡散係数は，最小 2 乗法の定理により塩化物イオン濃度測定値の深さ方向の分布値と，式 2.4.1.1 に示すフィックの拡散方程式を用いて，互いの 2 乗和が最小になる C_0 と D_c を繰り返し計算により算定した．

$$C(x,t)=C_0(1-\text{erf}(x/2\sqrt{D_{ap}t})) \quad \cdots \text{式 2.4.1.1}$$

ここに， C ：深さ $X(\text{mm})$ ，曝露後の経過時間 $t(\text{year})$ 後の塩化物イオン濃度(kg/m^3)

C_0 ：表面塩化物イオン濃度(kg/m^3)

D_c ：塩化物イオンの見掛けの拡散係数(cm^2/year)

erf ：誤差関数 (cm^2/s)

この際，表面塩化物イオン濃度(C_0)は構造物の置かれた塩害環境の程度を，見掛けの拡散係数（以下「拡散係数」(D_c)という）は塩化物イオンのコンクリート中への浸透のし易さを示している．

2.4.2 見掛けの拡散係数の算出方法

拡散係数を算出する為に，本研究では表 2.1.1.1 に示した供試体を JSCE - G572 - 2003 「浸せきによるコンクリート中の塩化物イオンの見掛けの拡散係数試験方法（案）」に規定されている浸漬法に従い実験を行った．ただし，この試験方法の場合，濃度の高い塩水中（10%NaCl 溶液）に浸漬する為，実際の環境とは異なる．したがって得られた拡散係数と他の拡散係数を相対的に比較する事しか出来ない為，表 2.1.1.8 に示した人工海水中を用いて浸漬を行った．浸漬期間は 4 か月とし，浸漬終了後，人工海水中から取り出し，深さ方向に対して切白を 3 mm 設け 1 cm 間隔で深さ 5 cm まで乾式切断機を用いてコンクリートを切断した．切断した各供試体は，2.2.2 節に示した全塩化物および可溶性塩化物（蒸留水 20℃ 常温による分析）の分析方法に従い分析を行った．分析を行った結果，図 2.4.2.1 に示した白抜きの○印のように各配合の塩化物イオン濃度の深さ方向の分布を計測する事が出来る．この塩化物イオンの深さ方向の分布を用いて式 2.4.1.1 によって二乗和が最小になるように計算する事で表面塩化物および拡散係数を得るが出来る．

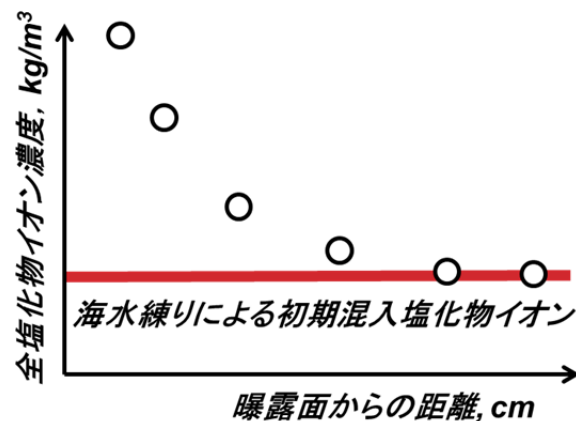


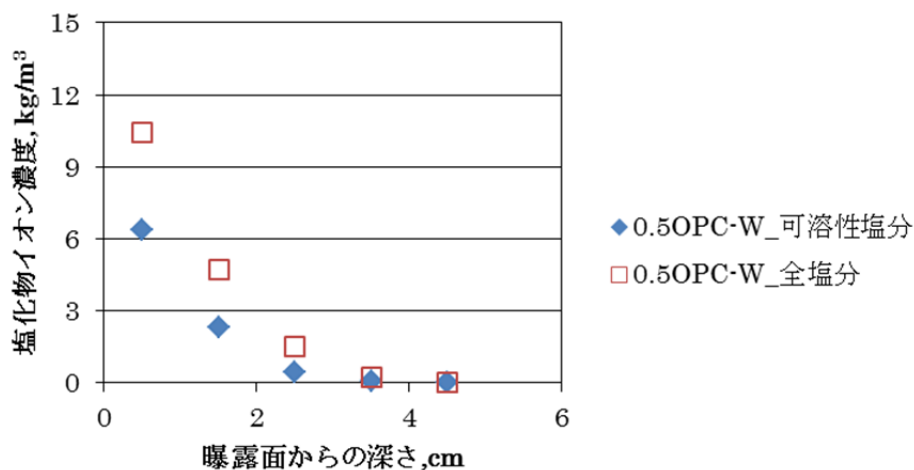
図 2.4.2.1 塩化物イオンの分布

また、海水練りした配合の拡散係数の算出は、図 2.4.2.1 中に示したように、初期混入塩化物があるため、2.3.3.1 節に示したように打設初期に混入する塩化物を各配合において計測し、その値を図 2.4.2.1 のように得られた塩化物イオン分布図から差し引いた後、式 2.4.1.1 を用いた拡散係数を算出する。

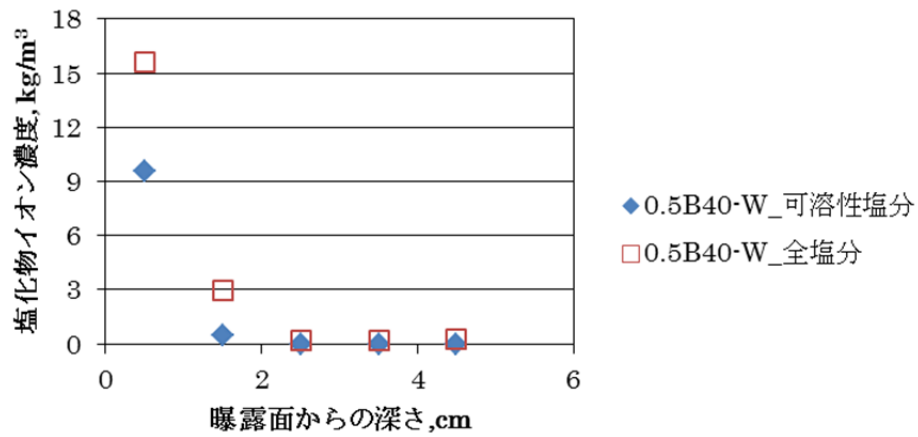
2.4.3 実験結果

2.4.3.1 海水練りコンクリートの拡散係数

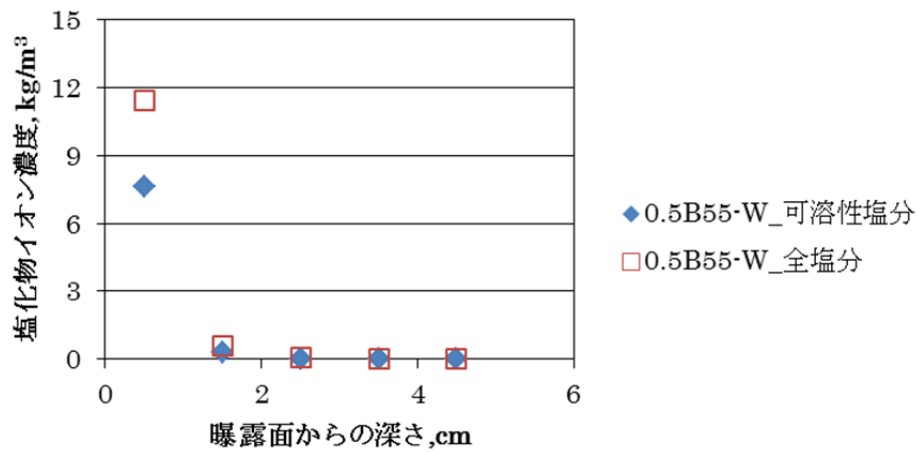
前節 2.4.2 に従い実験を行った結果を本節で示す。初めに図 2.4.3.1 から図 2.4.3.4 に浸漬 4 か月後に計測した全塩分と可溶性塩分の分布を示す。なお、これらの結果の可溶性塩分は 20℃の蒸留水を用いて抽出した。



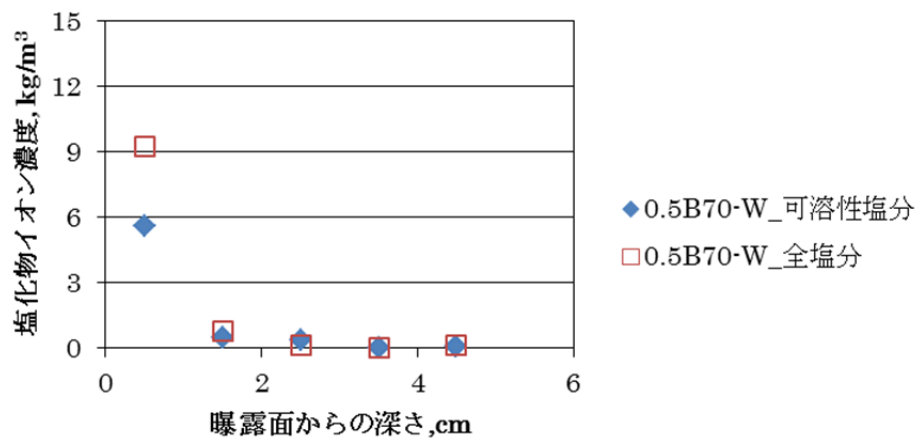
(a) 水セメント比:0.5 普通セメント 水練り



(b) 水セメント比:0.5 高炉スラグ 40%置換 水練り

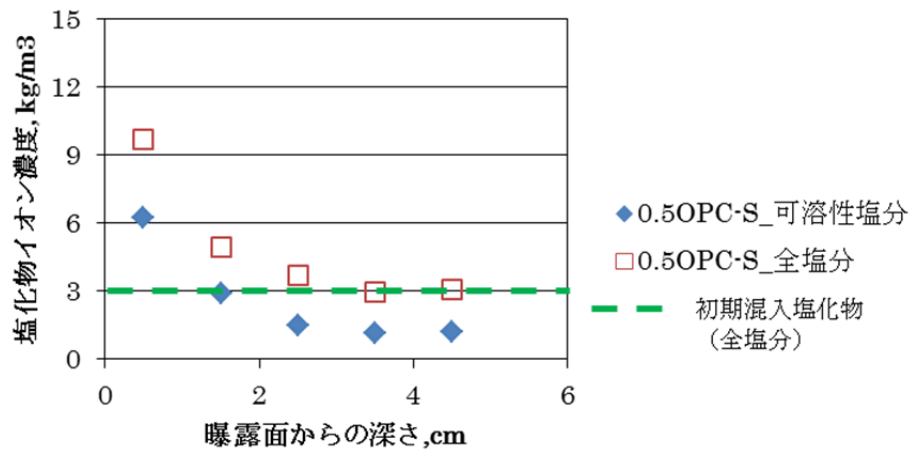


(c) 水セメント比:0.5 高炉スラグ 55%置換 水練り

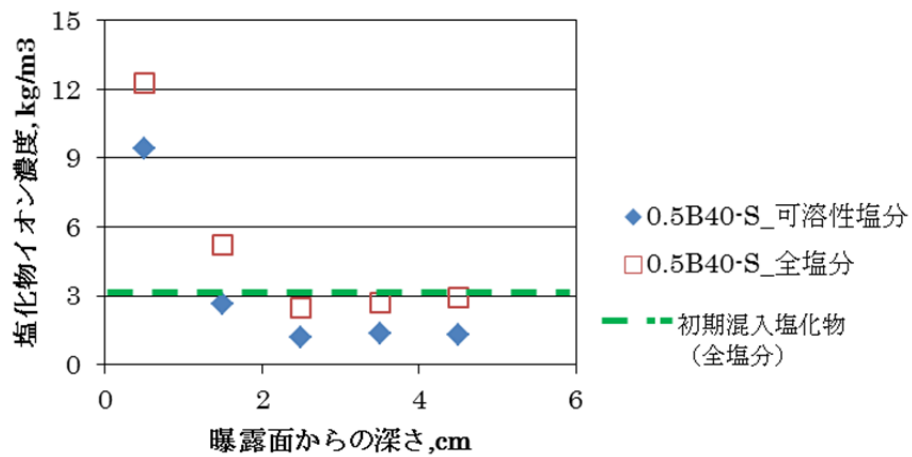


(d) 水セメント比:0.5 高炉スラグ 70%置換 水練り

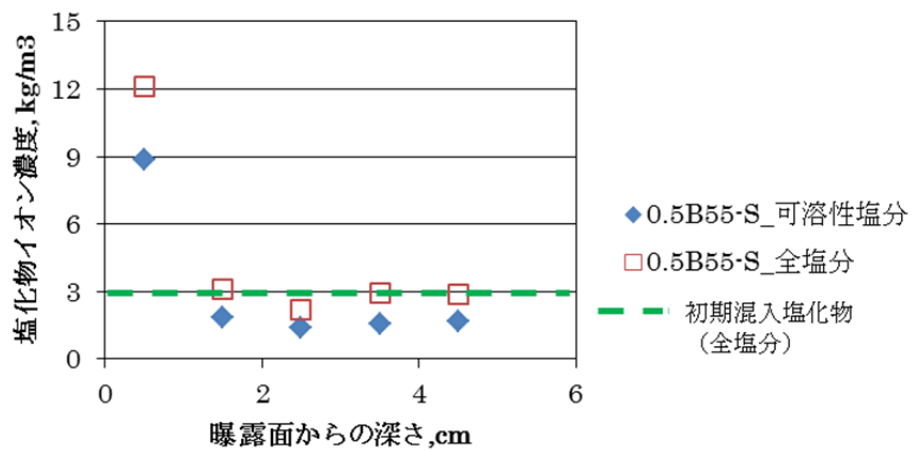
図 2.4.3.1 水セメント比:0.5 水練りのコンクリートの塩化物イオン濃度分布



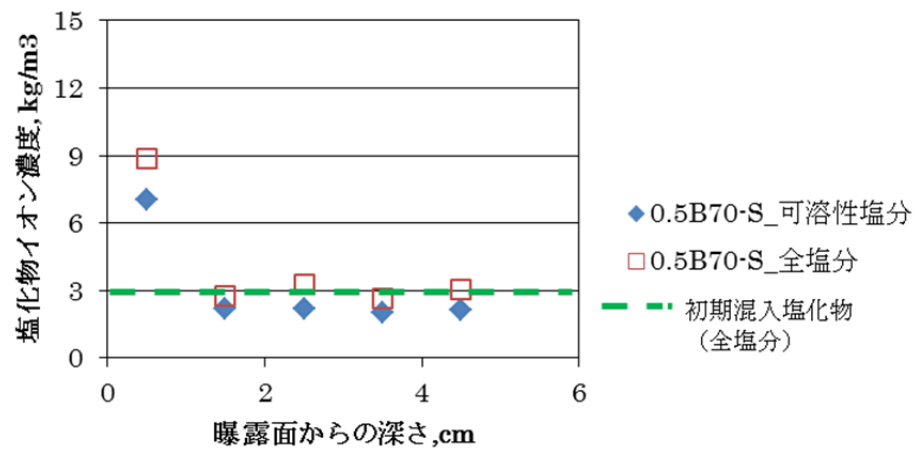
(a) 水セメント比:0.5 普通セメント 海水練り



(b) 水セメント比:0.5 高炉スラグ 40%置換 海水練り

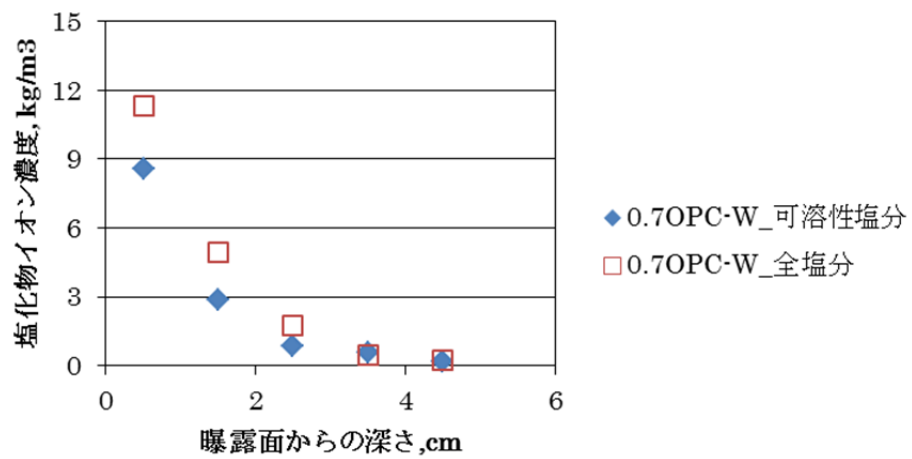


(c) 水セメント比:0.5 高炉スラグ 55%置換 海水練り

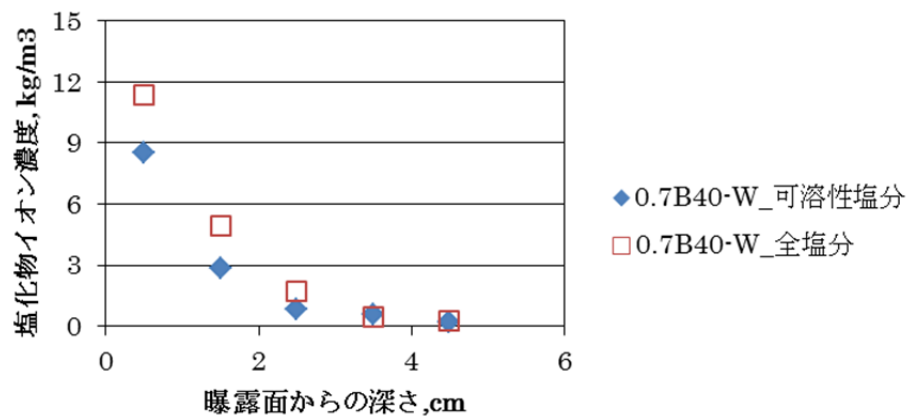


(d) 水セメント比:0.5 高炉スラグ 70%置換 海水練り

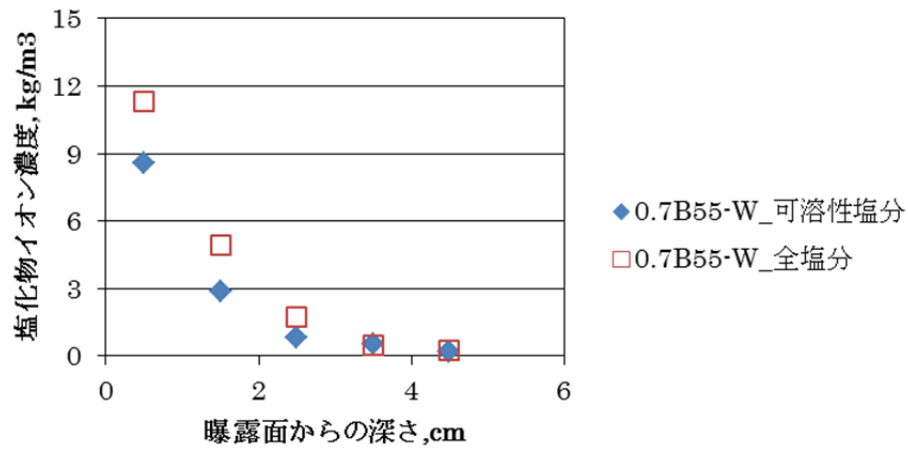
図 2.4.3.2 水セメント比:0.5 海水練りのコンクリートの塩化物イオン濃度分布



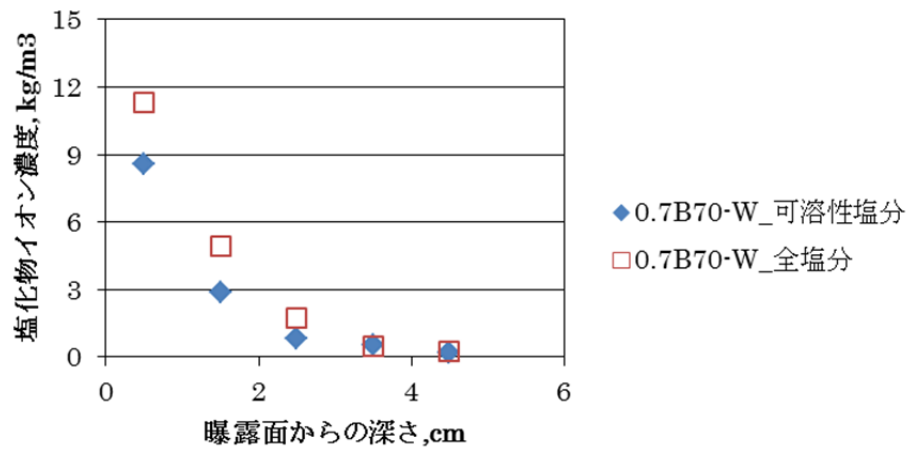
(a) 水セメント比:0.7 普通セメント 水練り



(b) 水セメント比:0.7 高炉スラグ 40%置換 水練り

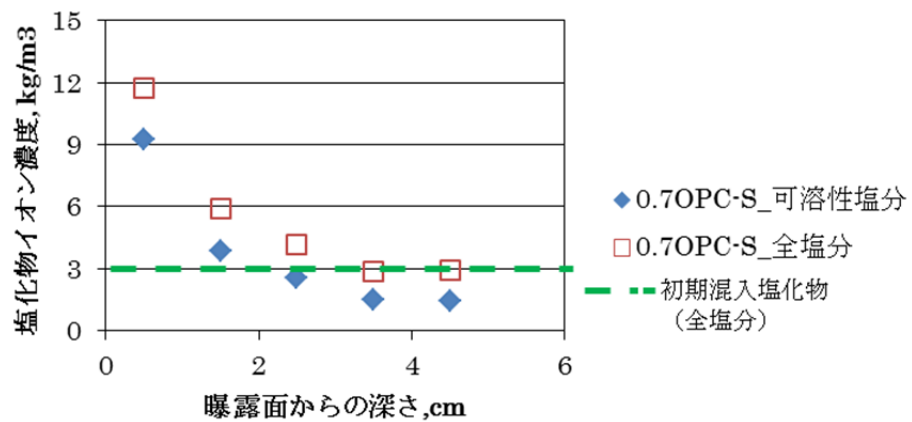


(c) 水セメント比:0.7 高炉スラグ 55%置換 水練り

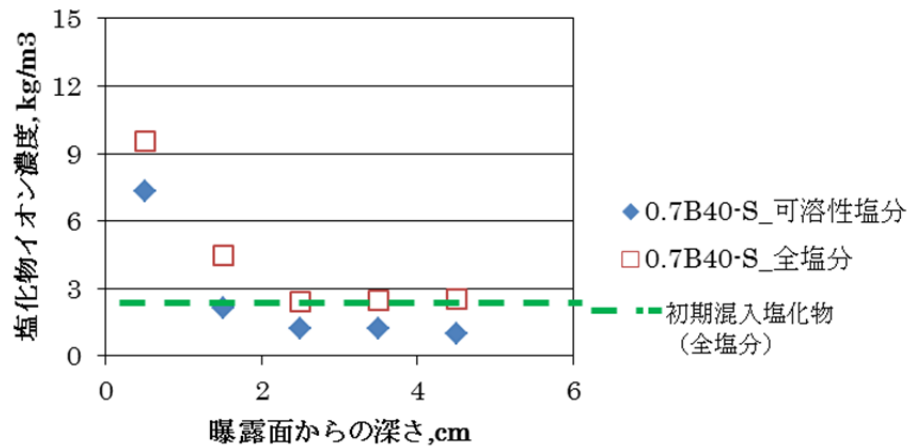


(d) 水セメント比:0.7 高炉スラグ 70%置換

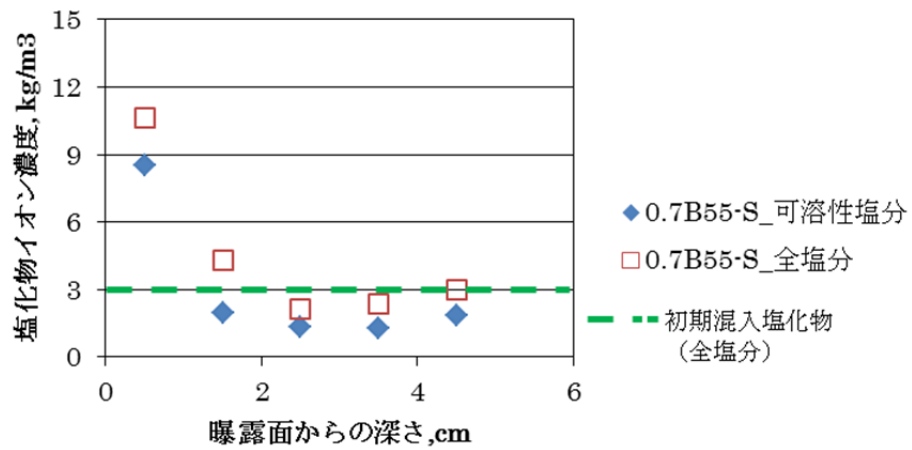
図 2.4.3.3 水セメント比:0.7 水練りのコンクリートの塩化物イオン濃度分布



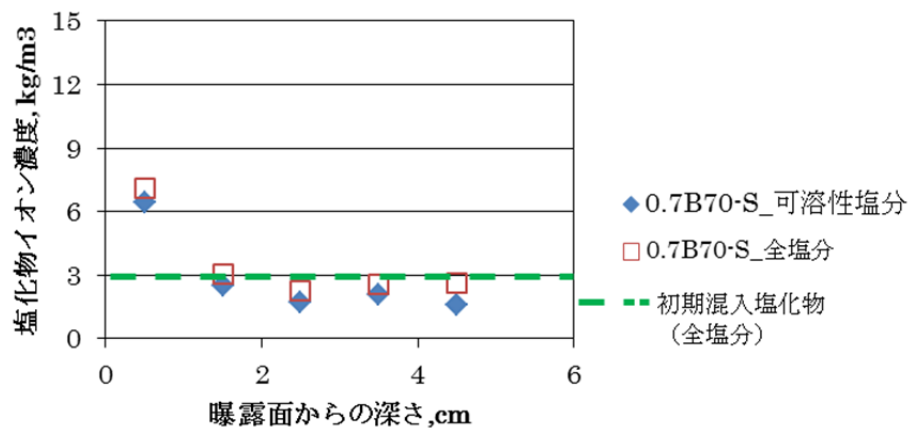
(a) 水セメント比:0.7 OPC 海水練り



(b) 水セメント比:0.7 高炉スラグ 40%置換 海水練り



(c) 水セメント比:0.7 高炉スラグ 55%置換 海水練り



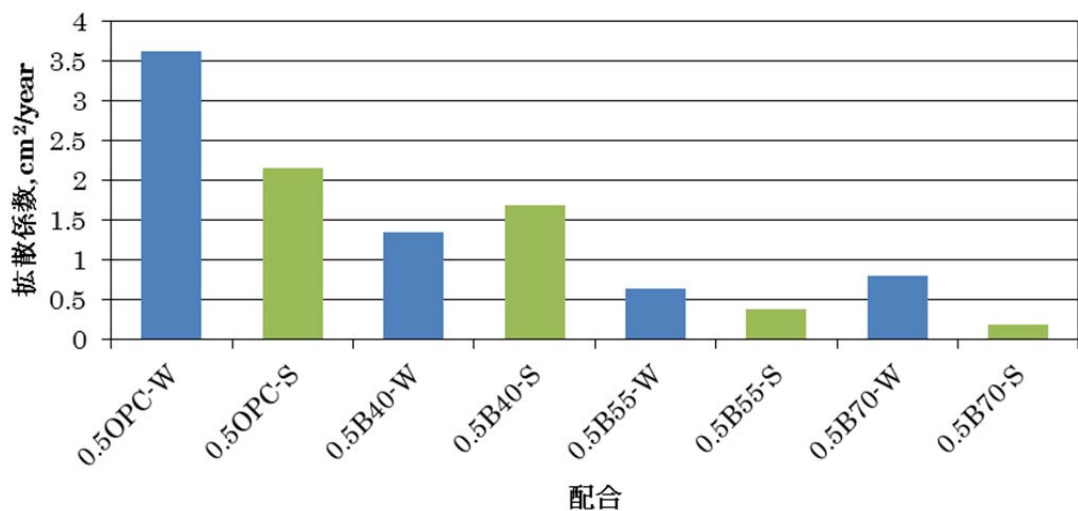
(d) 水セメント比:0.7 高炉スラグ 70%置換 海水練り

図 2.4.3.4 水セメント比:0.7 海水練りのコンクリートの塩化物イオン濃度分布

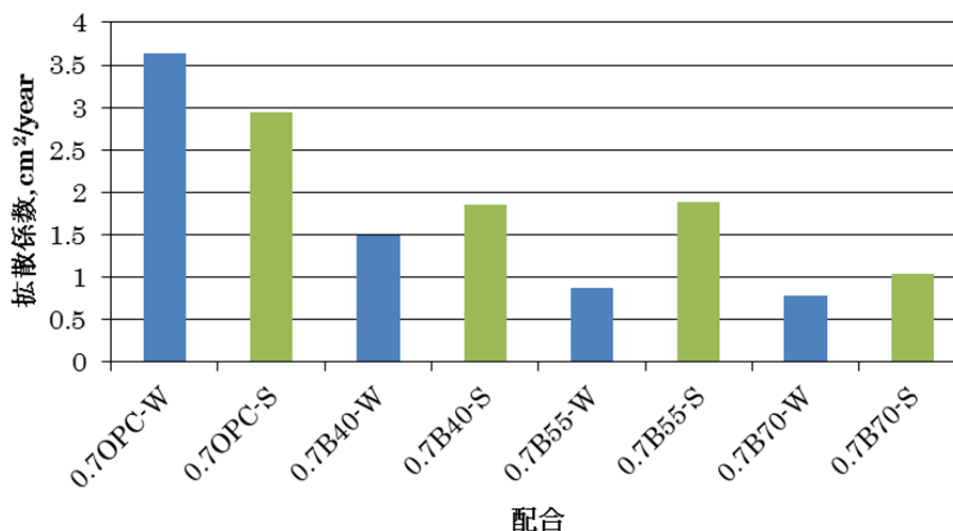
図 2.4.3.1 から図 2.4.3.4 の塩化物イオン分布の結果を式 2.4.1.1 に代入し算出した拡散係数の結果を表 2.4.3.1 および図 2.4.3.5 に示した．なお，拡散係数を算出する際，海水練りの場合は初期に混入した塩化物を除いた塩化物濃度の分布を用いて算出を行った．

表 2.4.3.1 各配合拡散係数

水比	置換率, %	練混ぜ・養生水	拡散係数, cm^2/year
0.5	0(OPC)	水	3.6
		海水	2.2
	40	水	1.4
		海水	1.7
	55	水	0.6
		海水	0.4
	70	水	0.8
		海水	0.2
0.7	0(OPC)	水	3.6
		海水	2.9
	40	水	1.5
		海水	1.9
	55	水	0.9
		海水	1.9
	70	水	0.8
		海水	1.0



(a) 水セメント比 0.5 各配合の拡散係数



(b) 水セメント比 0.7 各配合の拡散係数

図 2.4.3.5 各配合の拡散係数

図 2.4.3.5 に示す様に、高炉スラグの置換率を次第に上げるにつれて空隙構造が緻密化する為、拡散係数が低下しており、水セメント比に注目して比較した場合に関しても水セメント比 0.7 の供試体の方が水セメント比 0.5 の結果に比べて拡散係数は大きな値を示している事から、本研究で算出した結果は妥当であると考えられる¹⁶⁾。また、淡水と人工海水を練混ぜ水として用いて算出した拡散係数の値の差は図 2.4.3.6 に示すように同程度もしくは海水練りの方が水練りより拡散係数が小さくなることがわかった。

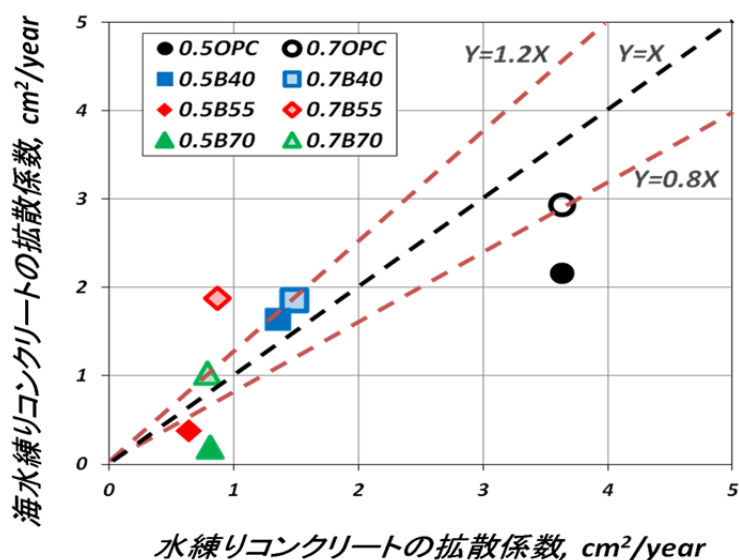


図 2.4.3.6 練混ぜ水による拡散係数の違い

この理由は、海水練りのコンクリートは練混ぜによって混入する塩化物があるため、浸漬にもちいた人工海水の塩化物濃度との差が小さくなり濃度勾配が小さくなったため、拡散係数が小さくなったと考えられる。

2.4.3.2 海水練りコンクリートの表面塩化物濃度

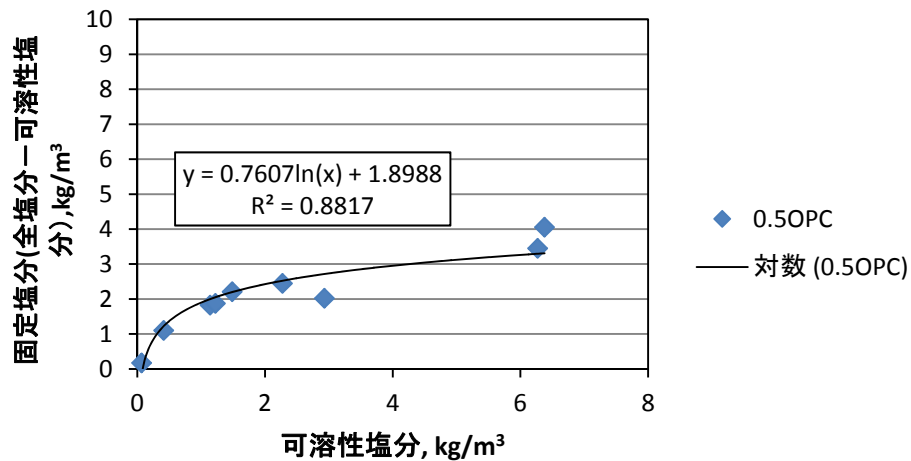
図 2.4.3.1 から図 2.4.3.4 にしめした塩化物イオンの深さ方向に変化する分布から、前節 2.4.3.2 節において拡散係数を算出した。拡散係数を算出する際に、式 2.4.1.1 に示した通り表面塩化物も同時に得られる。本節では、その得られた表面全塩化物濃度を表 2.4.3.2 に示した。

表 2.4.3.2 表面塩化物濃度

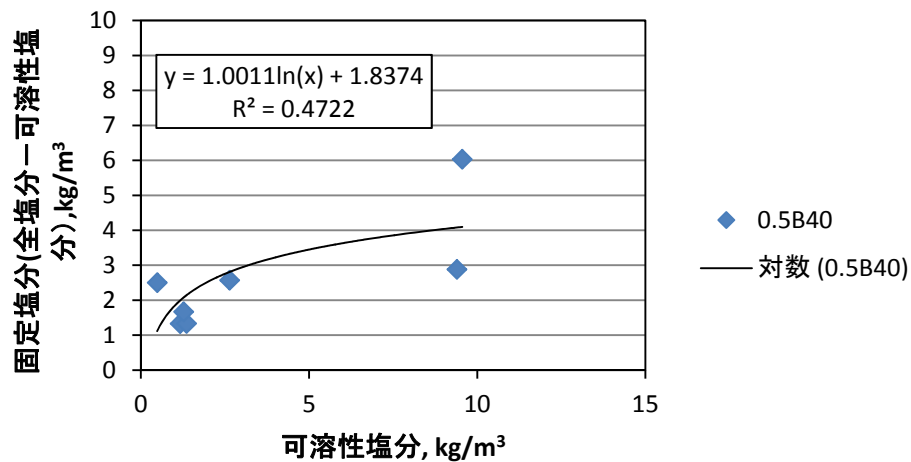
水比	高炉スラグ置換率, %	練混ぜ水	呼び記号	表面塩化物, kg/m ³
0.5	0(OPC)	水	0.5OPC-W	14.0
		海水	0.5OPC-S	9.9
	40	水	0.5B40-W	26.0
		海水	0.5B40-S	15.1
	55	水	0.5B55-W	25.9
		海水	0.5B55-S	28.4
	70	水	0.5B70-W	18.6
		海水	0.5B70-S	32.6
0.7	0(OPC)	水	0.7OPC-W	15.1
		海水	0.7OPC-S	12.3
	40	水	0.7B40-W	13.5
		海水	0.7B40-S	10.0
	55	水	0.7B55-W	14.7
		海水	0.7B55-S	12.3
	70	水	0.7B70-W	13.0
		海水	0.7B70-S	7.7

2.4.3.3 コンクリート中の全塩分と可溶性塩分の関係

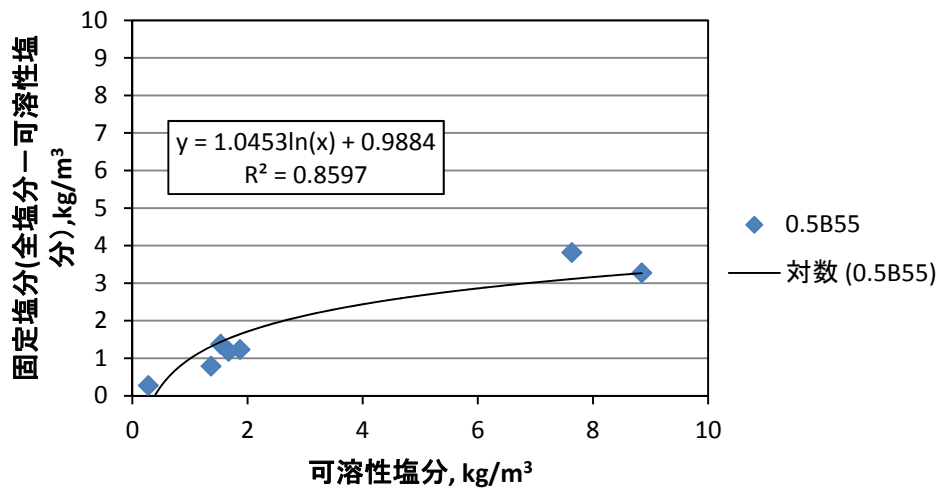
本節では，2.4.3.1 節において拡散係数を算出するために用いた全塩化物と可溶性塩化物の分布から各配合における固定塩化物と可溶性塩化物の関係性を導きだし，全塩分と可溶性塩分の定式化を行った．はじめに図 2.4.3.7 および図 2.4.3.8 に示すように固定塩分と可溶性塩分の関係性を図 2.4.3.1 から図 2.4.3.4 の結果からプロットした．なお，練混ぜ水の種類で区別していない．



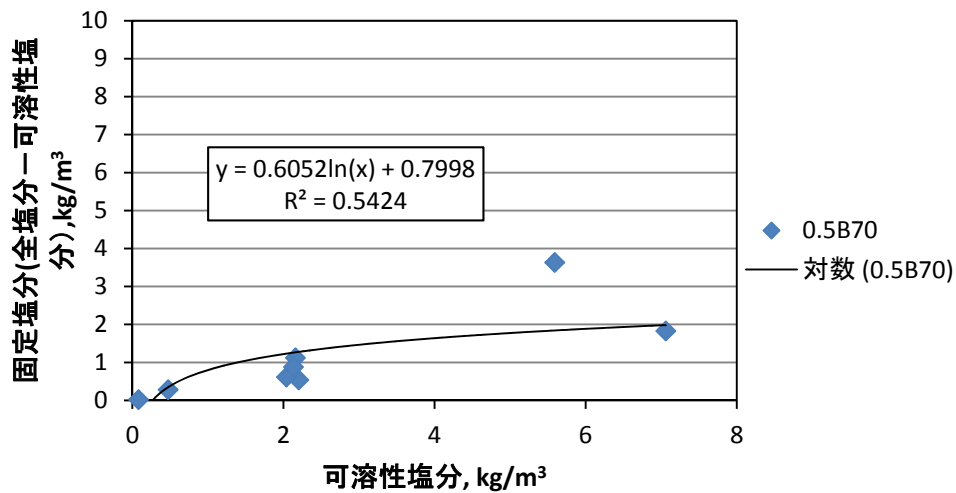
(a) 水セメント比 0.5 OPC



(b) 水セメント比 0.5 B40

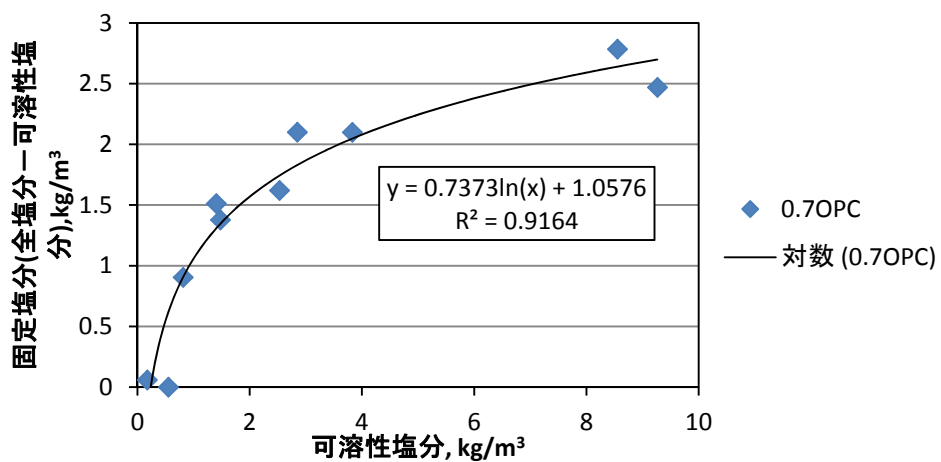


(c) 水セメント比 0.5 B55

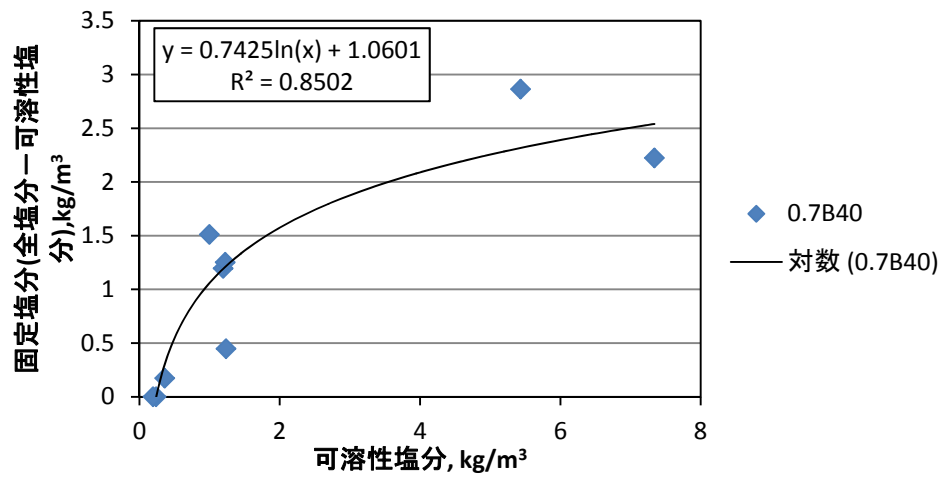


(d) 水セメント比 0.5 B70

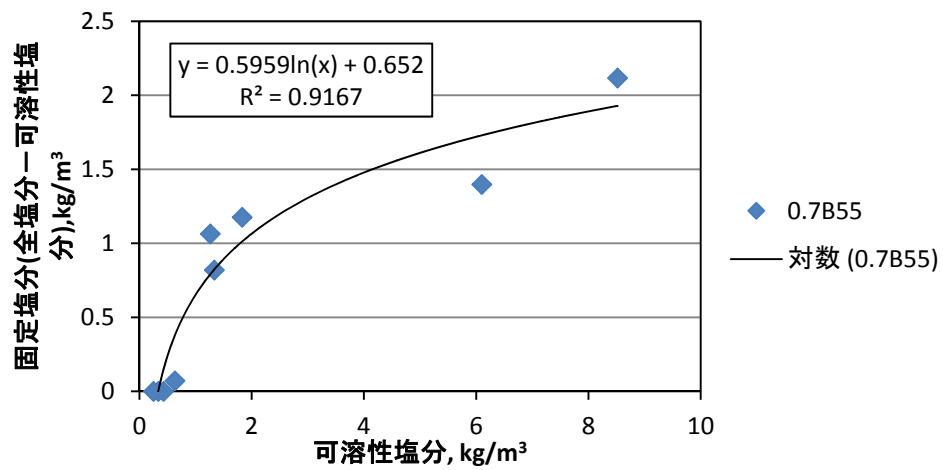
図 2.4.3.7 固定塩分と可溶性塩分の関係 (水セメント比 : 0.5 (x 固定塩分, y 可溶性))



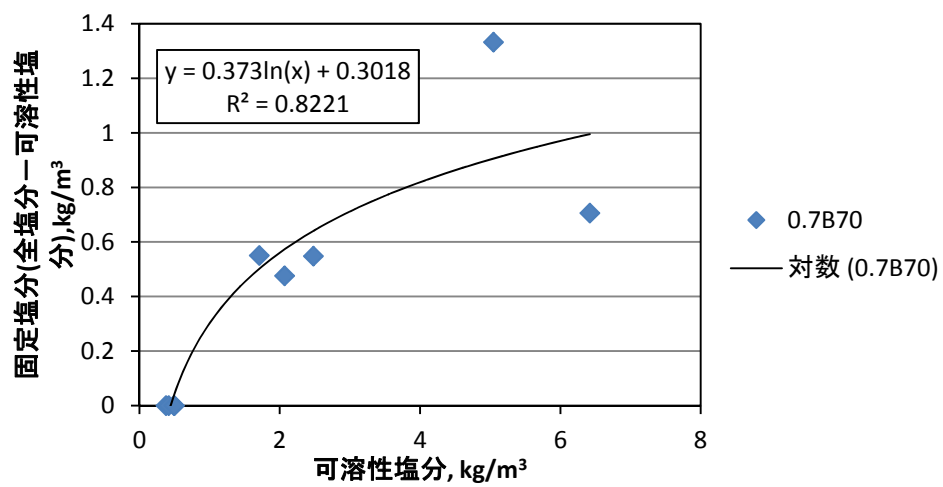
(a) 水セメント比 0.7 OPC



(b) 水セメント比 0.7 B40



(c) 水セメント比 0.7 B55



(d) 水セメント比 0.7 B70

図 2.4.3.8 固定塩分と可溶性塩分の関係 (水セメント比 : 0.7 (x 固定塩分, y 可溶性))

以上の結果から、各配合の固定化能力は可溶性塩分の量によって変化することが分かり、固定化可能な塩化物の限界値が存在することについても分かった。ここで、これらの結果から表 2.4.3.2 に示すように可溶性塩化物と全塩化物の関係性の定式化をおこなった。

表 2.4.3.2 可溶性塩分(x,kg/m³)と全塩化物(y, kg/m³)の関係

0.5	OPC	$y = 0.7607\ln(x) + 1.8988 + x$
	B40	$y = 1.0011\ln(x) + 1.8374 + x$
	B55	$y = 1.0453\ln(x) + 0.9884 + x$
0.7	OPC	$y = 0.7373\ln(x) + 1.0576 + x$
	B40	$y = 0.7425\ln(x) + 1.0601 + x$
	B55	$y = 0.5959\ln(x) + 0.652 + x$
	B70	$y = 0.373\ln(x) + 0.3018 + x$

この結果をもちいて、3.3.5 節において腐食発生限界塩化物（全塩化物）の値を算出した。

2.4.4 まとめ

- 海水を練混ぜ水として使用することによって、初期に混入する塩化物はあるため、拡散係数は水練りと海水練りで同程度もしくは海水の方が小さくなる。
- 拡散係数は高炉スラグの置換率を上げれば上げるほど、低下し外来塩分の影響を抑制することが出来ることがわかった。水セメント比 0.5 の場合、普通セメントと比較して最大で 7 倍程度高炉スラグを 50%もしくは 70%置換した場合は低下することがわかった。

2.5 中性化速度

本節では、海水を練混ぜ水として使用したコンクリートの中性化現象に関して十分に検討されていない為、二酸化炭素濃度 5%の促進中性化環境下に海水練りコンクリートを曝露し、各配合の中性化速度の違いについて検討を行った。

2.5.1 中性化現象

中性化とは以下に示した様に大気中の二酸化炭素など炭酸ガスや、水中の炭酸イオンにより、セメント水和物のアルカリ性が失われ中性化(炭酸化)する現象である。

- i. コンクリートの細孔中の水分が存在しない空隙に二酸化炭素が浸入する。
- ii. 細孔内に進入した二酸化炭素が細孔溶液に溶解し、炭酸イオンとなる。
- iii. 炭酸イオンと水酸化カルシウムから供給されるカルシウムイオンが反応し、炭酸カルシウムが生成する。また、他の水和物や未水和セメントも炭酸化する。
- iv. 中性化により、細孔中の pH の低下及び細孔構造に変化が起きる。
- v. pH の低下に伴い、鉄筋表面の不動態被膜が消失し、水分と酸素の供給により腐食が始まる。
- vi. 腐食が進行し、ひび割れが生じる。
- vii. ひび割れを通して酸素等の供給が増加し、更なる腐食の進展より、ひび割れの拡大やかぶりのはく離が生じる。断面欠損などにより耐力の低下も起こる。

中性化により細孔内に二酸化炭素が進入し、細孔溶液に溶解し炭酸イオンとなると、各種セメント水和物と炭酸反応を起こす。その反応は式 2.5.1.1 に示した通りである。



中性化の機構に関しては上述した通りであるが、評価方法としてコンクリートの材料および配合的要因である水セメント比、セメントや骨材の種類、混和材の種類とその添加量、養生条件および締め固めなどの影響についてはかなりの部分が明らかになっており、これらの要因を含む中性化速度式として岸谷式¹⁸⁾、白山式¹⁹⁾、依田式²⁰⁾などが提案されている。しかしながら、本研究で対象とする港湾構造物、特に海洋環境に曝露されるコンクリートを対象としており、海洋環境に曝露されるコンクリートは陸上のコンクリートに比べて中性化の影響は十分に小さい為、中性化を重要視しない。そのため、様々な中性化要因を含めた中性化速度を算出するのではなく、従来のコンクリート表面からの中性化深さは経過時間の平方根に比例するという式 2.5.1.2 を用いて算出を行い、促進中性化環境下で算出した中性化速度を実環境下における中性化速度に換算する事で、各配合の中性化現象を検討した。

$$X = A\sqrt{t} \quad \text{式 2.5.1.2}$$

ここに、X は中性化深さ、t は経過時間、A は中性化速度係数を示す。

次に、促進環境下において曝露したコンクリートの中性化速度の実験結果を実環境に換算法について示す。本研究では、促進中性化環境として二酸化炭素濃度 5 % の中性化促進装置内に曝露し実験を行った。得られた結果を実環境下における中性化速度に換算する方法として魚本²¹⁾らが提案する換算式 2.5.1.3 を用いた。

$$X = (0.742 - 0.224 \log C) A \sqrt{(C/0.07)} \cdot t$$

$$= (2.804 - 0.847 \log C) A \sqrt{C} \cdot t \quad \text{式 2.5.1.3}$$

(X は中性化深さ、t は経過時間、C は炭酸ガス濃度、A は中性化速度係数、定数 0.035 は屋内自然環境下の炭酸ガス濃度)

式 2.5.1.3 では、中性化促進環境下における炭酸ガス濃度を考慮している為、実環境下における中性化速度係数を算出する事が可能となり各配合の中性化現象を把握する事が出来る。

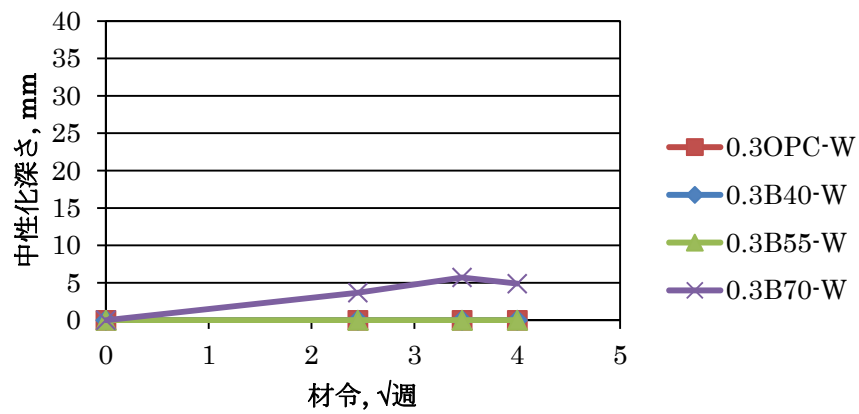
2.5.2 中性化速度係数の算出方法

本節では、前節の実験原理に基づき表 2.1.1.1 に示した供試体を用いて中性化速度係数を算出する方法について示す。

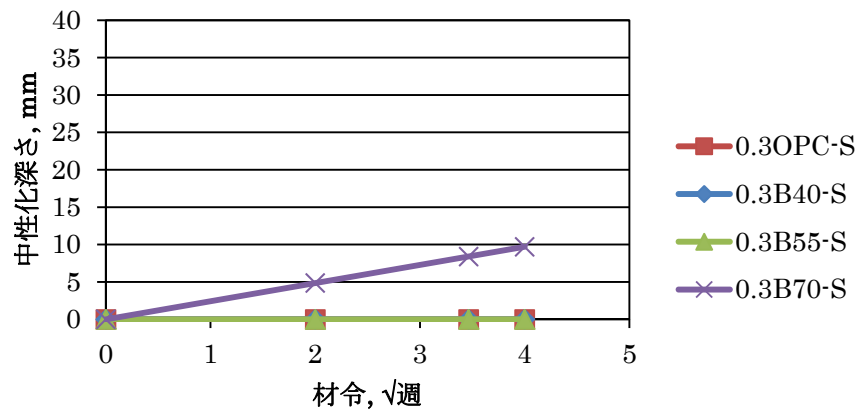
本研究は JIS A 1153「コンクリートの促進中性化試験方法」に従い実験を行う。供試体は表 2.1.3.1 に示した通りであり、普通セメント (OPC) を用いた場合は 5 日間、高炉スラグ (BFS) およびフライアッシュセメント (FA) を用いた場合は 7 日間の湿空養生を行った後、打設面および打設下面以外を残して側面をアルミテープによって被覆した。その後、炭酸ガス濃度 5 % の中性化促進環境下に曝露し、4・12・16 週の間隔で供試体を乾式カッターで切断し 1% フェノールフタレインを塗布する事で中性化深さを測定した。この結果を式 2.5.1.2 に従って促進環境における中性化速度係数を算出した後、式 2.5.1.3 を用いて実環境 (炭酸ガス濃度 0.035%) における中性化速度係数の算出を行った。

2.5.3 海水練りコンクリートの中性化速度

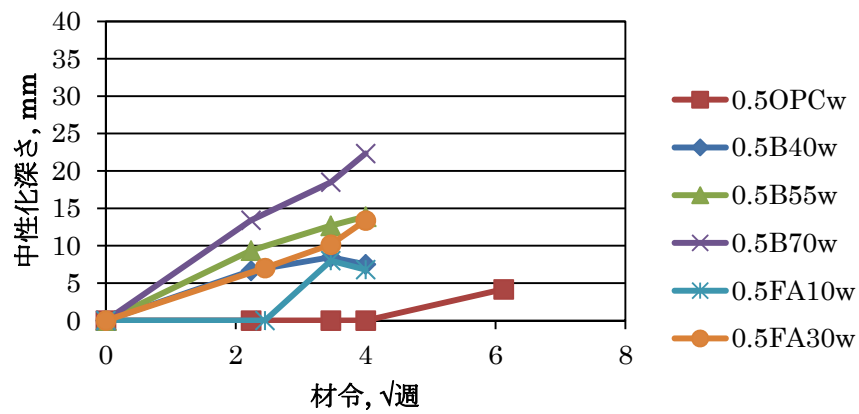
本節では 2.5.1 節および 2.4.2 節の中性化速度算出方法に従い実験を行った結果を示す。初めに、材令で変化する中性化深さの結果について図 2.5.3.1 に示す。図 2.5.3.1 の中性化深さ－材令の関係から得られた結果を線形近似した直線の傾きを用いて、中性化速度係数の算出を表 2.4.3.1 に示した。なお、脱型直後の中性化深さは計測していないため、材令 0 日は中性化深さ 0 として線形近似を行った。また、本節の最後に中性化深さを計測した供試体の断面写真を添付した。



(a) W/C=0.3 水練り

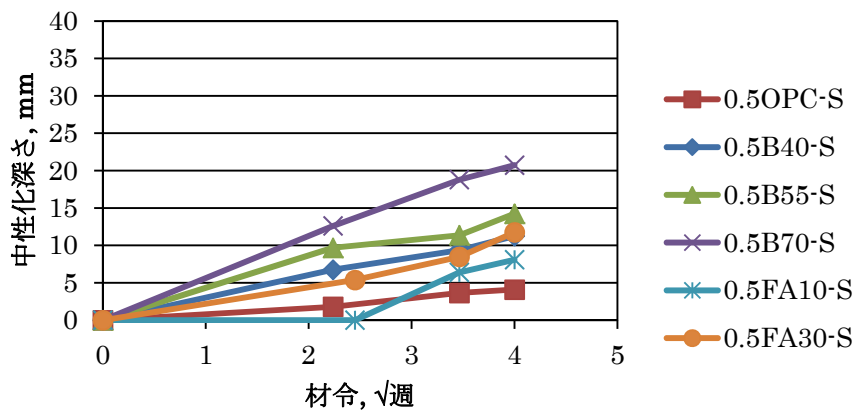


(b) W/C=0.3 海水練り

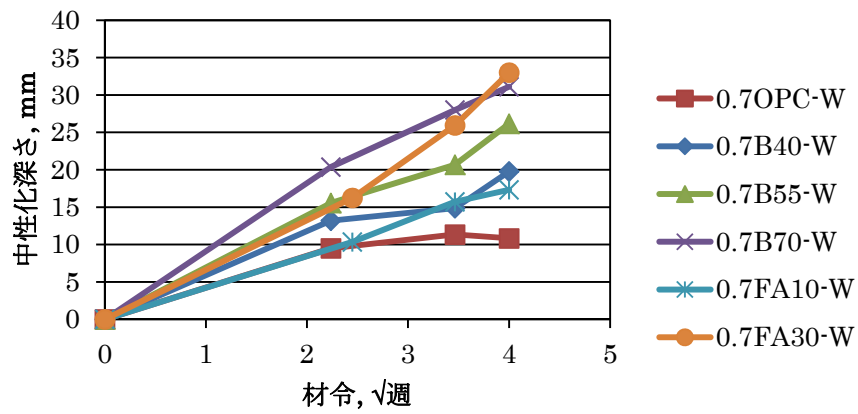


(c) W/C=0.5 水練り

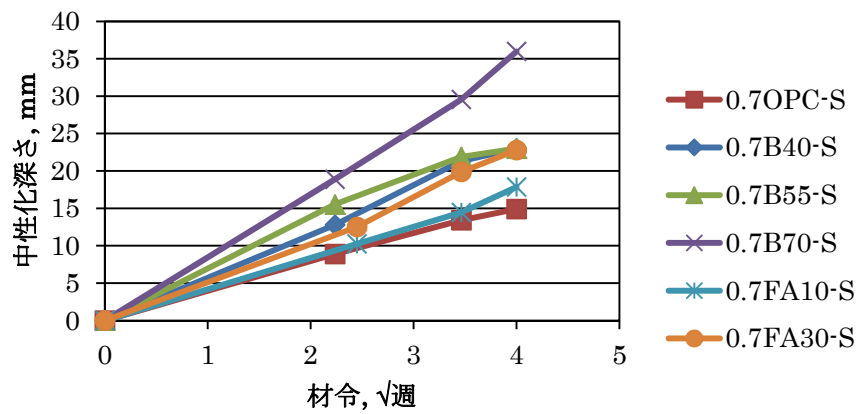
図 2.5.3.1 中性化深さ－材令



(d) W/C=0.5 海水練り



(e) W/C=0.7 水練り



(f) W/C=0.7 海水練り

図 2.5.3.1 つづき 中性化深さ－材令

表 2.5.3.1 中性化速度係数（5 %CO₂ 濃度）

配合	線形近似曲線	決定係数, R ²	促進中性化速度係数, mm/√週
0.3OPC-W	y=0	—	0.00
0.3B40-W	y=0	—	0.00
0.3B55-W	y=0	—	0.00
0.3B70-W	y = 1.42x	0.93	1.42
0.3OPC-S	y=0	—	0.00
0.3B40-S	y=0	—	0.00
0.3B55-S	y=0	—	0.00
0.3B70-S	y = 2.42x	1.00	2.42
0.5OPC-W	y=0.45 x	0.53	0.45
0.5B40-W	y = 2.25x	0.88	2.25
0.5B55-W	y = 3.65x	0.98	3.65
0.5B70-W	y = 5.56x	0.99	5.56
0.5FA10-W	y = 1.60x	0.65	1.60
0.5FA30-W	y = 3.12x	0.98	3.12
0.5OPC-S	y = 1.00x	0.98	1.00
0.5B40-S	y = 2.80x	1.00	2.80
0.5B55-S	y = 3.57x	0.97	3.57
0.5B70-S	y = 5.34x	1.00	5.34
0.5FA10-S	y = 1.60x	0.65	1.60
0.5FA30-S	y = 2.63x	0.96	2.63
0.7OPC-W	y = 3.15x	0.89	3.15
0.7B40-W	y = 4.85x	0.96	4.85
0.7B55-W	y = 6.40x	0.99	6.40
0.7B70-W	y = 8.09x	0.99	8.09
0.7FA10-W	y = 4.39x	0.99	4.39
0.7FA30-W	y = 7.69x	0.98	7.69
0.7OPC-S	y = 3.82x	1.00	3.82
0.7B40-S	y = 5.89x	1.00	5.89
0.7B55-S	y = 6.14x	0.98	6.14
0.7B70-S	y = 8.74x	1.00	8.74
0.7FA10-S	y = 4.31x	1.00	4.31
0.7FA30-S	y = 5.61x	0.99	5.61

図 2.5.3.1 の中性化深さ—材令の関係から見てとれる結果を次に示した.

- 水セメント比が上昇するにつれて中性化速度が上昇する
- 高炉スラグの置換率が上昇するにつれて中性化速度が上昇する

水セメント比による影響は, 高い水セメント比は低い水セメント比に比べて空隙が大きくなるため, 炭酸ガスの拡散がし易くなったと考えられる. また, 高炉スラグおよびフライアッシュなどの混和材を添加した配合の中性化速度が上昇の減少は置換率の上昇と共に図 2.5.3.2 に示した様に水酸化カルシウムの生成量が減少する事が原因と考えられる²²⁾.

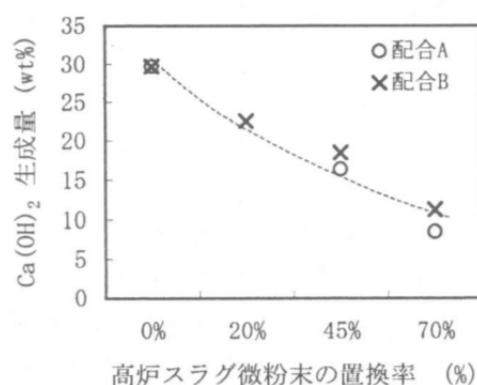


図 2.5.3.2 各置換率における水酸化カルシウムの生成量

また, 練混ぜ水に海水を用いた影響を図 2.5.3.3 に示すとおり検討した.

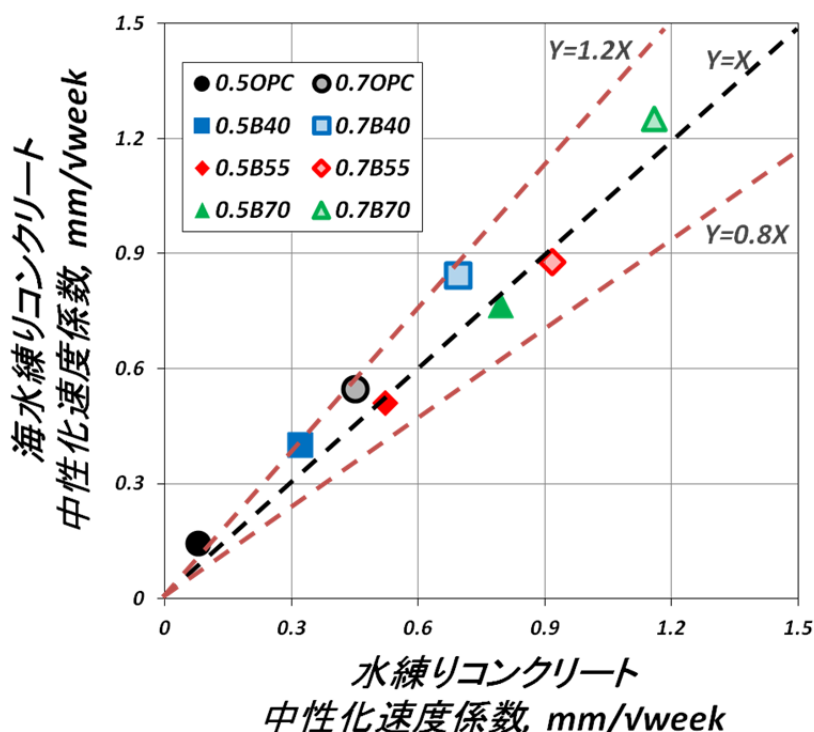


図 2.5.3.3 海水練りの中性化に及ぼす影響

図に示すように海水と水練りによる中性化速度の差は小さいことがわかる.

以上の事から、海水を練混ぜ水として使用することの問題点は小さい。しかしながら、練混ぜ水の種類によらず、高炉スラグを置換した配合の練混ぜ水として海水を使用する事は中性化に対しては抵抗性が低いうえに、中性化により練混ぜた塩化物が濃縮することで複合劣化を及ぼす可能性があるために高炉スラグを用いた海水練りコンクリートを用いることは難しいと考えられる。なお、中性化の対策のみを考えると、置換率をむやみに高め過ぎない事、水セメント比を低くする事が重要であると考えられる。特に、水セメント比を下げる事は塩害に対しても有効な手法である為、水セメント比を使用環境に応じて変化させる事が有効な手立てであると考えられる。

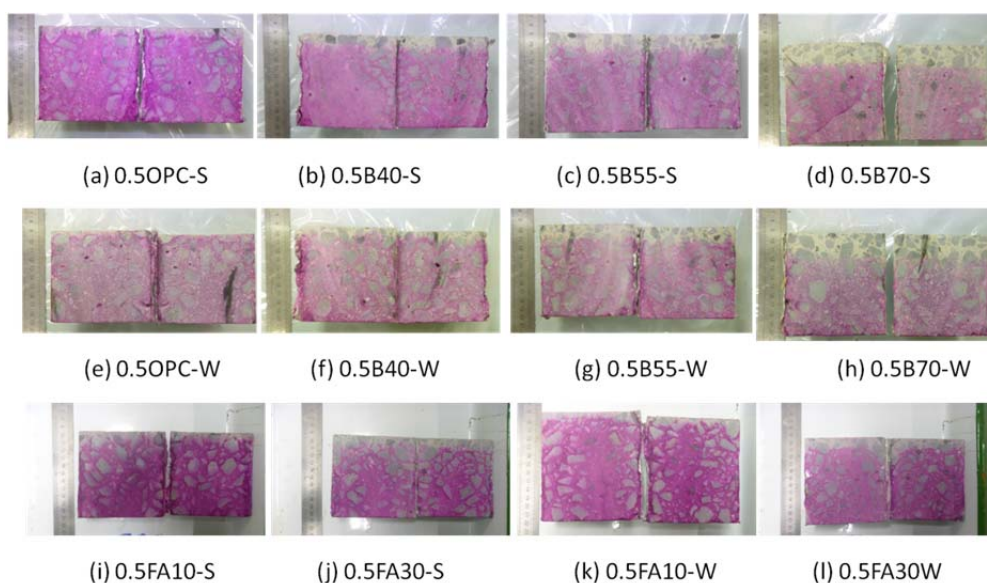


図 2.5.3.3 水セメント比 0.5 材令 4 ヶ月における中性化状況

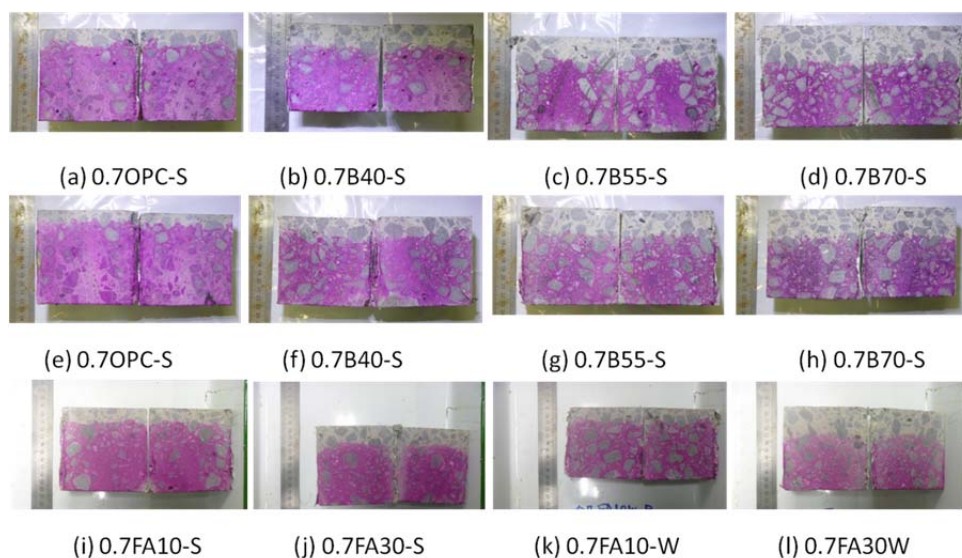


図 2.5.3.4 水セメント比 0.7 材令 4 ヶ月における中性化状況

2.5.4 まとめ

- 高炉スラグの置換率を上げれば上げるほど, 中性化速度係数が上昇することがわかった.
- 練混ぜ水に海水をした場合, 同じ配合の水練りの配合と比べて中性化速度は同程度であった.

2.6 酸素透過

本節では、本研究で用いるコンクリートの酸素透過について示す。酸素透過は、鉄筋コンクリートの進展期における腐食状況を理解する上で重要な物性となる。これまでに各配合のコンクリートの塩化物拡散や中性化速度について示したが、内部鋼材の腐食に関しては塩化物や中性化による pH の変化だけでなく酸素の役割が占める割合も大きい。そこで本節では第 4 章における寿命予測をする際に酸素透過についても考慮した検討を実施することから、その物性値について明らかにする。

2.6.1 酸素透過量評価原理

一般に、高アルカリ環境での腐食反応は鉄がイオン化するアノード反応（酸化反応）と酸素と水を消費して水酸化物イオンが生じるカソード反応（還元反応）が均衡して生じる。このうち、カソード分極曲線は酸素の拡散現象と関連があり、分極した際の電流密度が小さいほど鉄筋周囲の酸素量が少ないことを示している。

そこで鉄筋周囲の酸素量を評価する為に、図 2.6.1.1 に示した酸素透過の評価方法に従い、表 2.1.1.2 に示した鉄筋を埋設したモルタル供試体の鉄筋を陰極に、ステンレス板を陽極とし両者の間にポテンショスタットを用いて各鉄筋の自然電位の値から 1 V の電位差を設ける事で、予めカソード分極曲線を得る。なお、得られる電位は参照電極である銀塩化銀電極を用いた。この得られたカソード分極曲線の結果から各供試体の限界電流密度²³⁾の算出を行う。

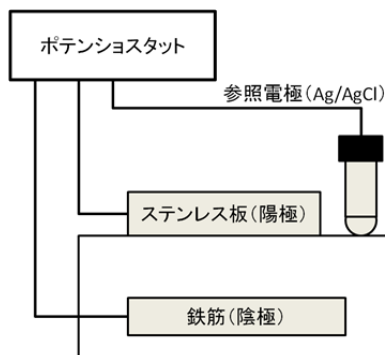


図 2.6.1.1 ポテンショスタットによるカソード分極曲線計測方法

限界電流密度の値は図 2.6.1.2(a)に示すカソード分極曲線の電流密度の値が定常状態になったときの電流値もしくは図 2.6.1.2(b)の既往の文献^{24,25)}から得られた 860mV の電位差が生じた時の電流密度とした。

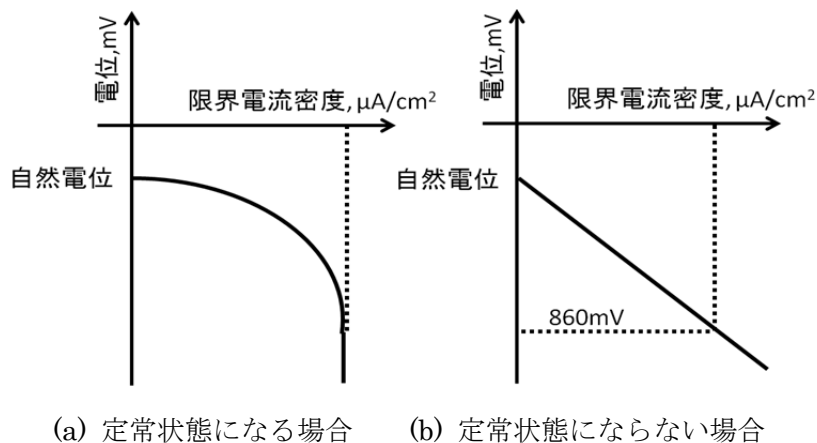


図 2.6.1.2 カソード分極曲線から限界電流密度を算出する方法

また限界電流密度を決定する際は、陰極である鉄筋の表面には水素の発生が無いものとする。本研究では水素発生の有無について確認は行っていないが既往の文献^{24,25)}による調査で、 -860mV における水素発生は無いとされている。

これまでに示した方法に従い得た限界電流密度の結果から、モルタル内部を透過し鉄筋表面でのカソード反応において消費された酸素量を次式 2.6.1.1 に示した²⁷⁾。

$$\frac{dQ}{dt} = - \frac{i_{\text{lim}}}{nF} \quad \text{式 2.6.1.1}$$

ここで、 dQ/dt は単位時間当たりの酸素透過量($\text{mol} \cdot \text{cm}^2/\text{sec}$)、 i_{lim} は限界電流密度(A/cm^2)、 n は原子価($=4$)、 F はファラデー定数($=96500 \text{ C/mol}$)を示す。また、使用した鉄筋は直径 13mm 、長さ 100mm である。

2.6.2 酸素透過量評価方法

前節 2.6.1 に示した酸素透過量評価原理に従い、表 2.1.1.2 に示す鉄筋を埋設したモルタル供試体を用いた実験方法について本節で説明する。

表 2.1.1.2 に示した供試体は 2.1.1 節で説明した通り、 50°C 塩水噴霧環境下に曝露された供試体であり、内部鋼材の腐食の経時的変化を交流インピーダンス法によって確認している。(腐食の経時変化を交流インピーダンス法による確認方法は 3.2 節で確認されたい。) 腐食の経時変化から鉄筋の腐食が発生したタイミングを腐食発生限界とし、そのタイミングにおける酸素透過量を評価する事でコンクリートの劣化進展期における腐食速度を明らかとし、この値を用いて第 4 章における寿命予測を行う。

2.6.3 海水練りコンクリートの酸素透過量

表 2.1.1.2 に示した供試体の配合につき三つの供試体があり，その供試体一つにつき一つの鉄筋が埋設されている．ここで表 2.6.3.1 から表 2.6.3.3 に，その各供試体および酸素透過量を計測した結果を示す．

表 2.6.3.1 水比 0.3 酸素透過量計測用供試体および酸素透過量

水比	置換率, %	練混ぜ水	養生水	供試体呼び記号	酸素透過量, mol・cm ² /sec
0.3	0(OPC)	蒸留水	蒸留水	0.3_111	1.08E-11
				0.3_112	7.22E-14
				0.3_113	8.04E-12
		蒸留水	人工海水	0.3_121	9.21E-14
				0.3_122	7.68E-12
				0.3_123	2.60E-13
		人工海水	人工海水	0.3_131	—
				0.3_132	—
				0.3_133	—
	40	蒸留水	蒸留水	0.3_211	—
				0.3_212	—
				0.3_213	—
		蒸留水	人工海水	0.3_221	—
				0.3_222	—
				0.3_223	—
		人工海水	人工海水	0.3_231	—
				0.3_232	—
				0.3_233	—
	55	蒸留水	蒸留水	0.3_311	—
				0.3_312	—
				0.3_313	—
		蒸留水	人工海水	0.3_321	—
				0.3_322	—
				0.3_323	—
		人工海水	人工海水	0.3_331	—
				0.3_332	—
				0.3_333	—
	70	蒸留水	蒸留水	0.3_411	—
				0.3_412	—
				0.3_413	—
		蒸留水	人工海水	0.3_421	—
				0.3_422	—
				0.3_423	—
		人工海水	人工海水	0.3_431	—
				0.3_432	—
				0.3_433	—

表 2.6.3.1 に示した表の内，黄色に染色した配合である普通セメントの練混ぜ水・養生水が淡水・淡水のパターンと淡水・海水のパターンの計 6 個の供試体のみ評価を行った．これら以外の供試体に関しては計測を行っていない．次に水セメント比 0.5 の供試体および

酸素透過量の計測結果について表 2.6.3.2 に示す。

表 2.6.3.2 水比 0.5 酸素透過量計測用供試体および酸素透過量

水比	置換率, %	練混ぜ水	養生水	供試体呼び記号	酸素透過量, mol・cm ² /sec
0.5	0 (OPC)	蒸留水	蒸留水	0.5_111	
				0.5_112	
				0.5_113	
				0.5_114	3.04E-11
				0.5_115	2.62E-11
				0.5_116	6.15E-11
		蒸留水	人工海水	0.5_121	
				0.5_122	
				0.5_123	
				0.5_124	2.41E-11
				0.5_125	1.75E-11
				0.5_126	2.44E-11
		人工海水	人工海水	0.5_131	
				0.5_132	
				0.5_133	
				0.5_134	3.59E-11
				0.5_135	3.77E-11
				0.5_136	3.03E-11
	40	蒸留水	蒸留水	0.5_211	7.10E-12
				0.5_212	9.58E-12
				0.5_213	1.06E-11
		蒸留水	人工海水	0.5_221	
				0.5_222	
				0.5_223	
				0.5_224	1.45E-11
				0.5_225	1.28E-11
				0.5_226	1.28E-11
		人工海水	人工海水	0.5_231	
				0.5_232	
				0.5_233	
				0.5_234	7.73E-12
				0.5_235	5.27E-12
				0.5_236	5.24E-12
	55	蒸留水	蒸留水	0.5_311	8.96E-12
				0.5_312	6.54E-12
				0.5_313	5.18E-12
		蒸留水	人工海水	0.5_321	2.03E-11
				0.5_322	9.55E-12
				0.5_323	4.13E-12
		人工海水	人工海水	0.5_331	
				0.5_332	9.84E-14
				0.5_333	8.14E-12
	70	蒸留水	蒸留水	0.5_411	
				0.5_412	
				0.5_413	
				0.5_414	
				0.5_415	
				0.5_416	
		蒸留水	人工海水	0.5_421	
				0.5_422	
				0.5_423	
		人工海水	人工海水	0.5_431	
				0.5_432	
				0.5_433	
				0.5_434	2.74E-12
				0.5_435	2.53E-12
				0.5_436	2.85E-12

表 2.6.3.2 に示した様に，黄色に染色した配合の供試体を用いて酸素透過量の計測を行った．それ以外の供試体に関しては，計測を行っていない．次に表 2.6.3.3 に水セメント比 0.7 の供試体および酸素透過量の結果を示す．

表 2.6.3.3 水比 0.7 酸素透過量計測用供試体および酸素透過量

水比	置換率, %	練混ぜ水	養生水	供試体呼び記号	酸素透過量, $\text{mol} \cdot \text{cm}^2 / \text{sec}$
0.7	0 (OPC)	蒸留水	蒸留水	0.7_111	4.52E-11
				0.7_112	3.69E-11
				0.7_113	1.99E-11
		蒸留水	人工海水	0.7_121	2.75E-11
				0.7_122	2.10E-11
				0.7_123	3.19E-11
		人工海水	人工海水	0.7_131	3.56E-11
				0.7_132	4.52E-11
				0.7_133	3.26E-11
	40	蒸留水	蒸留水	0.7_211	1.34E-11
				0.7_212	1.24E-11
				0.7_213	8.39E-12
		蒸留水	人工海水	0.7_221	4.75E-12
				0.7_222	1.02E-11
				0.7_223	1.09E-11
		人工海水	人工海水	0.7_231	
				0.7_232	6.46E-12
				0.7_233	8.96E-12
	55	蒸留水	蒸留水	0.7_311	1.63E-11
				0.7_312	8.07E-12
				0.7_313	
		蒸留水	人工海水	0.7_321	8.11E-12
				0.7_322	
				0.7_323	2.22E-13
		人工海水	人工海水	0.7_331	4.94E-12
				0.7_332	
				0.7_333	
	70	蒸留水	蒸留水	0.7_411	6.08E-12
				0.7_412	5.78E-12
				0.7_413	7.21E-12
		蒸留水	人工海水	0.7_421	
				0.7_422	
				0.7_423	4.73E-12
		人工海水	人工海水	0.7_431	8.46E-12
				0.7_432	4.65E-12
				0.7_433	5.08E-12

表 2.6.3.3 に示した供試体についても表 2.6.3.1 および表 2.6.3.2 に示した供試体と同様に黄色に染色した供試体に関しては酸素透過量の計測を行ったが，それ以外の供試体に関しては計測を行っていない．

以上の表 2.6.3.1 から表 2.6.3.3 に示した結果の内，水セメント比 0.7 の場合を図 2.6.3.1

に示した。また、表 2.6.3.1 から表 2.6.3.3 の酸素透過量を算出する際に用いた代表的なカソード分極曲線の結果を図 2.6.3.2 に示した。

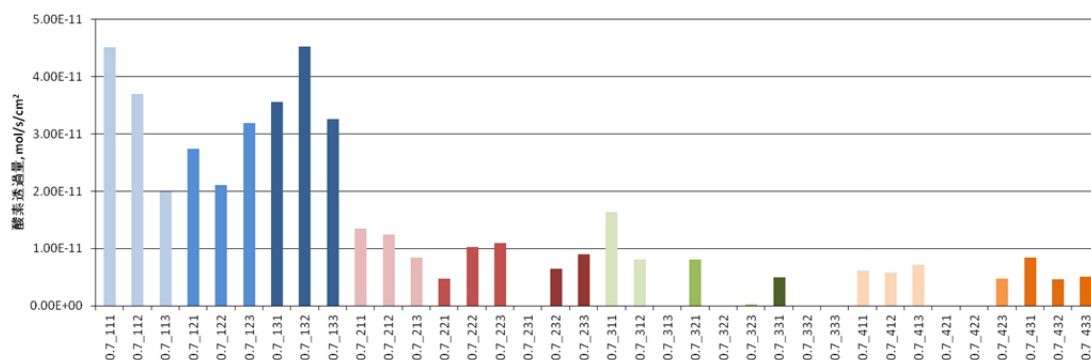
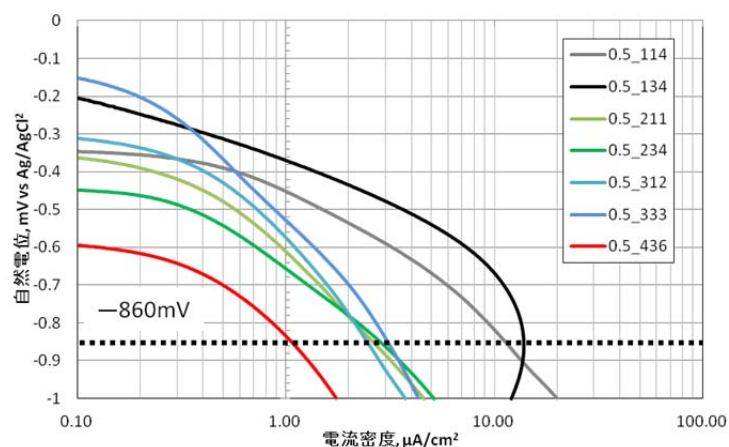
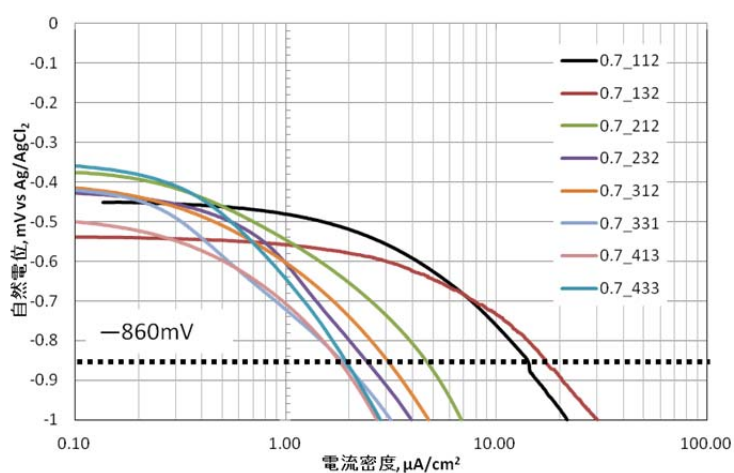


図 2.6.3.1 各供試体の酸素透過量



(a) 水セメント比 0.5 の場合



(b) 水セメント比 0.7 の場合

図 2.6.3.2 各配合のカソード分極曲線

図 2.6.3.1 に示す様に、高炉スラグを置換した供試体の酸素透過量が普通セメントを使用

した供試体に比べて約 1/2 から 1/7 程度低下している事が確認出来る。また、同様に図 2.6.3.2 に示す様に電位が -860mV における電流密度が高炉スラグの置換率を上昇させるにつれて限界電流密度が小さくなっていることも分かる。これらは、高炉スラグを使用する事による鉄筋周囲の空隙の緻密化や鉄筋周囲に存在する酸素量に依存すると考えられる。高炉スラグを用いた供試体の鉄筋周囲に酸素が少ない理由として、供試体を割裂破壊した断面を確認すると図 2.6.3.3 に示す様に青色を呈している事が分かる。

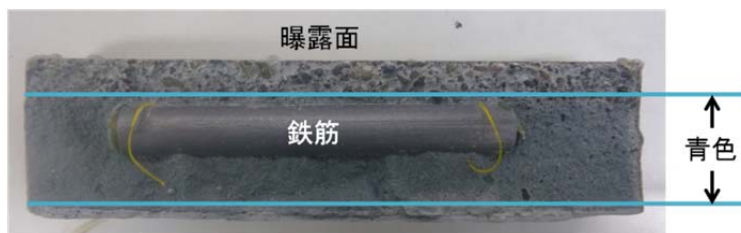


図 2.6.3.3 青色に呈食した高炉スラグを用いた供試体の断面（供試体：0.7_221）

青色に呈色する理由は、 CaS と FeS が反応によるものであると報告されている²⁷⁾。高炉スラグ微粉末は溶鉱炉で原料から銑鉄を製造するに副産物として産出される。この際の溶鉱炉内は還元性雰囲気であり、産出される高炉スラグも高い還元作用を有することが考えられ、還元作用を有する事から実際に空気や酸化性ガスと反応すると青色に呈した部分は白色に変色するといわれており硬化体内部の酸素が不足した環境になったと考えられる。これにより酸素透過量が低下した可能性がある²⁸⁾。

また、酸素透過性に海水練りが与える影響に関しては図 2.6.3.4 に示した。

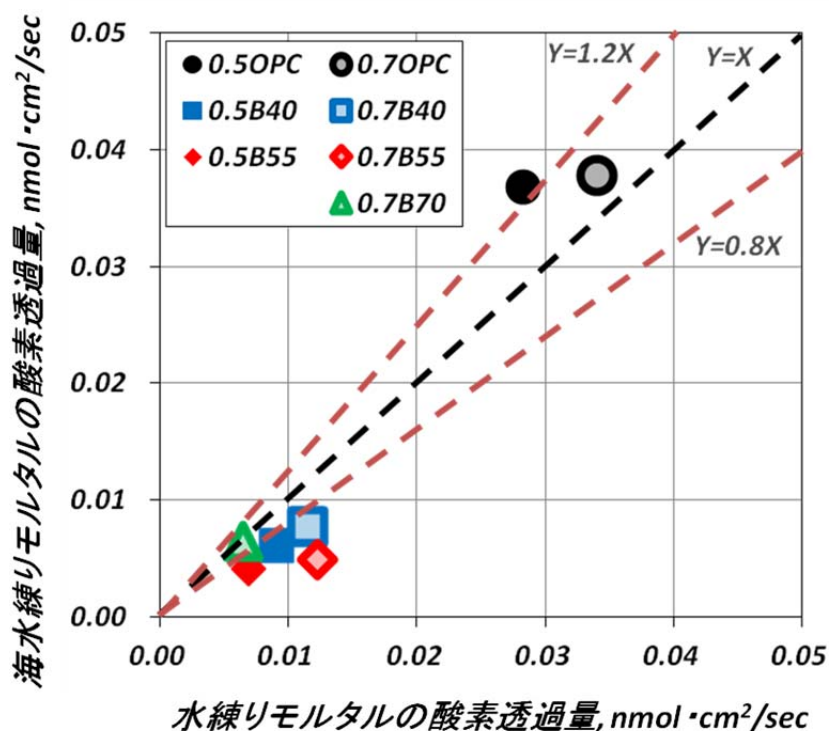


図 2.6.3.4 練混ぜ水が酸素透過量に与える影響

図 2.6.3.5 に示すように普通セメントの場合を除いて高炉セメントを用いた場合、酸素透過量は海水練りの方が小さくなることがわかった。これらの理由は空隙量の検討を行う必要がある。

2.6.4 まとめ

- 高炉スラグを用いた場合、酸素透過量は普通セメントに比べて半分以下になることがわかった。
- 高炉スラグの置換率を上昇させるにつれて、酸素透過量は低下することがわかった。
- 練混ぜ水に海水を用いた場合、普通セメントでは酸素透過量は水練りに比べて上昇するが、高炉セメントでは低下することがわかった。

2.7 2章のまとめ

本章では、第4章における海水練りコンクリートの寿命を定量的に評価する上で、必要となる物質透過性に関する物性値について主として検討した。

2.2 節：海水練りコンクリートの強度から得られた知見

- 海水を練混ぜ水として使用した場合、高炉スラグを40%置換の配合が最も強度が高くなることがわかった。
- 海水を練混ぜ水として使用した場合、練混ぜ水に水を用いた普通セメントに比べて約1割程度強度の低下を示すことがわかった。
- 練混ぜ水に水を用いて、養生水に海水を使用した場合、高炉スラグ55%置換した配合の強度が増進する場合もあったが、ほとんどの配合で練混ぜ水に水を使ったものが最も高い強度を示した。

2.3 節：塩化物イオンの固定化能力

- 塩化物イオンの初期固定化能力は、高炉スラグの置換率が40から55%の間に最大の固定化能力があると考えられる。
- 長期的な固定化能力は、水セメント比によって変化するが高炉スラグを70%置換した配合に関しては、初期から固定化能力が変化することなく低い値を示した。
- 可溶性塩分を分析する際の温度によって、可溶性塩分の濃度は大きく変化する。20℃に常温水による可溶性塩分の抽出の方が、実環境における状況を再現しているため、有用であると考えられる。

2.4 節：塩化物イオンの拡散

- 海水を練混ぜ水として使用することによって、初期に混入する塩化物はあるため、拡散係数は水練りと海水練りで同程度もしくは海水の方が小さくなる。
- 拡散係数は高炉スラグの置換率を上げれば上げるほど、低下し外来塩分の影響を抑制することが出来ることがわかった。水セメント比0.5の場合、普通セメントと比較して最大で7倍程度高炉スラグを50%もしくは70%置換した場合は低下することがわかった。

2.5 節：中性化速度

- 高炉スラグの置換率を上げれば上げるほど、中性化速度係数が上昇することがわかった。
- 練混ぜ水に海水をした場合、同じ配合の水練りの配合と比べて中性化速度は同程度であった。

2.6 節：酸素透過量

- 高炉スラグを用いた場合、酸素透過量は普通セメントに比べて半分以下になることがわかった。
- 高炉スラグの置換率を上昇させるにつれて、酸素透過量は低下することがわかった。
- 練混ぜ水に海水を用いた場合、普通セメントでは酸素透過量は水練りに比べて上昇するが、高炉セメントでは低下することがわかった。

二章のまとめ

拡散係数は海水練りした方が水練りよりも小さい値となるため、海水練りコンクリートの方が塩害に対する抵抗性は高くなる。中性化に関しては、両者の抵抗性に違いは小さいため中性化現象のみを考慮すると海水の使用に問題は少ない。しかしながら、中性化と同時に海水を用いた場合は塩化物イオンの濃縮が起こるため、高炉スラグを用いた場合は特に注意する必要がある。酸素透過性に関しては高炉セメントを用いた場合は、海水練りした方がその値が低下するため、塩害環境における腐食速度は海水練りした方が遅くなると考えられる。

参考文献

1. Prof.Dr.Phil.Fritz 著・沼田晋一訳：高炉スラグ，セメントジャーナル社，2001
2. 笠井芳夫，坂井悦郎著：新セメント・コンクリート用混和材料，pp.23-41，技術書院，2007
3. 笠井芳夫，小林正几著：セメント・コンクリート用混和材料，pp.17-42，技術書院，1986
4. 内川浩：混合セメントの水和および構造形成に及ぼす混和材の効果《その 1~4》，セメント・コンクリート No.483，486，488，1987
5. 笠井順一：セメント科学概論（その 7）コンクリート工学 Vol.22，No.6，pp.62-68，1984
6. 伊代田岳史，兼安真司，壇康弘：水粉体比や置換率の違いによる高炉スラグ微粉末の反応特性，第 60 回セメント技術大会講演要旨，pp.64-65，2006
7. 伊代田岳史，兼安真司，壇康弘，前田悦孝：高炉スラグ微粉末への石膏添加量の相違による温度依存特性，第 59 回セメント技術大会講演要旨，pp.30-31，2005
8. 伊代田岳史，壇康弘：高炉セメント中の高炉スラグ微粉末の反応速度における養生温度の影響，コンクリート技術シリーズ，No.74 Page. II.59- II.62，2007
9. A.M.Nevill 著，三浦尚訳：ネビルのコンクリートバイブル，技報堂出版，pp.818-822，2004
10. 鐵鋼スラグ協会：鐵鋼スラグを使用し CO₂ 削減に寄与する高炉セメント <http://slg.jp/index.htm>，2009
11. フライアッシュ協会：石炭灰の発生量と生産工程，<http://www.japan-flyash.com/process.html>
12. 松崎晋一郎・豊村恵理・伊代田岳史：高炉セメントの塩化物イオン固定化特性に関する一検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.33，No.1，2011
13. 石田哲也，宮原茂禎，丸屋剛：ポルトランドセメントおよび混和材を使用したモルタルの塩素固定化特性，土木学会論文集E，Vol.63，No.1，14-26，2007.15)
14. 平尾宙，横山滋：セメント硬化体における塩化物イオンの固定性状，コンクリート工学年次論文集，Vol.23，No.2，pp.1-6，2001
15. 宮川豊章，Fickの拡散方程式の係数の同定への討議・回答，土木学会論文集，No.557/V-34，pp173-pp176，1997.2
16. 審良 善和・山路 徹・岩波 光保・横田 弘，高炉セメントB 種を用いた港湾コンクリートの塩化物イオン拡散係数および表面塩化物イオン濃度について，コンクリート工学年次論文集，Vol.31，No.1，2009
17. 佐伯竜彦・米山紘一・長滝重義，中性化によるモルタルの強度変化，土木学会論文集，No.451/V-17，pp69-pp.78，1992.8
18. 岸谷孝一，鉄筋コンクリートの耐久性，鹿島建設技術研究所出版部，1963
19. 日本建築学会，コンクリートの調合設計・調合管理・品質検査指針案・同解説，1976

20. 依田彰彦, 高炉セメントコンクリートの中性化, セメント・コンクリート, No.429, 1982. 11
21. 魚本健人・高田良章, コンクリートの中性化速度に及ぼす炭酸ガス濃度の影響, 生産研究, 43巻6号, pp.35-pp.38, 1991.6
22. 佐野禎・森弥広, 高炉スラグ微粉末の混入が炭酸化に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.22, No.1, 2000
23. 伊藤伍郎, 腐食速度と防食技術, コロナ社
24. 木内芳夫・宮川豊章・岡田清, コンクリートの電気抵抗および酸素浸透について, 土木学会第38回年次学術講演会概要集, 第5部, pp.265-266, 1983.9
25. O.E.Gjorv, et al, Diffusion of dissolved oxygen through concrete, Corrosion /76, Paper No.17/1-17/13, 1976.3
26. 長滝重義・大即信明・守分敦郎・宮里心一, 鉄筋コンクリートの部材の断面修復部における腐食形成に関する実験的検討, 土木学会論文集 No.544/V-32, pp109-119, 1996.8
27. 堺 孝司, 開発土木研究所月報, No.457, pp.39-41, 1991.6
28. 鉄鋼スラグ協会, 鉄鋼スラグの高炉セメントへの利用 (平成24年度), FS-127, pp.42

3. 内部鋼材の腐食挙動

本節では、表 2.1.1.2 に示した鉄筋を埋設したモルタル供試体を用いて海水練りコンクリートの腐食挙動について明らかにすると共に、各配合における腐食発生限界塩化物イオン濃度についても明らかにする。この結果を用いて第 4 章における寿命予測の物性値として利用する。

3.1 鋼材腐食

3.1.1 腐食メカニズム

一般的にコンクリート中の水分は多くの水酸化アルカリを含む飽和水酸化カルシウム溶液として存在しており、溶液の pH は 12.5 程である。このような強いアルカリ性環境下では、鉄はその表面に不動態皮膜と呼ばれる 2~6nm の厚さの水和酸化物($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) からなる酸化被膜を形成する。これによってコンクリート中の鉄筋は腐食作用から保護される。しかしながら、炭酸化やアルカリ成分の溶出によるコンクリートのアルカリ度が低下、あるいはコンクリート中に塩化物イオンなどのハロゲンイオン、硫酸イオン、硫化物といった有害成分が浸入するといったことが起きると、鉄筋は活性態となり腐食しやすくなる。このうち塩化物イオンはその作用が最も大きく、またコンクリート中に混入する機会が非常に多いことから、コンクリート中の鉄筋の腐食に対して最も影響を与えるイオンである。

図 3.1.1.1 に鉄筋の腐食反応の概要を示す¹⁾²⁾。

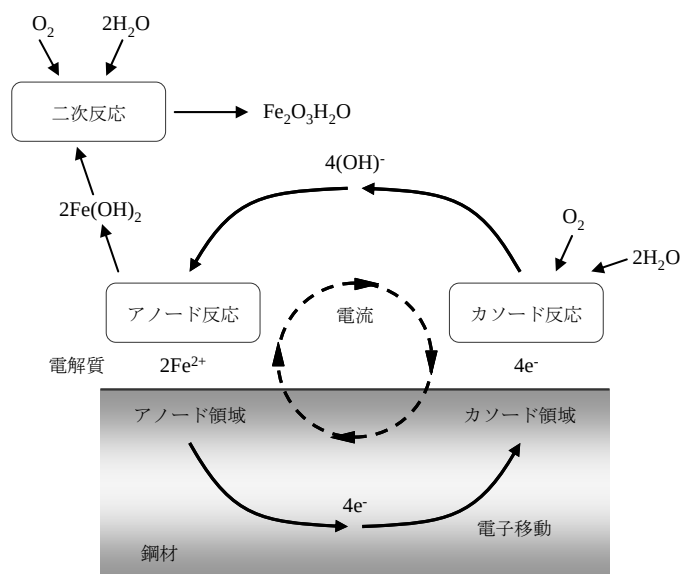
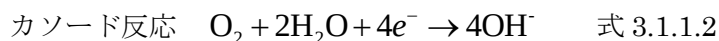
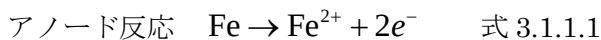


図 3.1.1.1 鉄筋腐食反応の概要

コンクリート中铁筋の腐食は式 3.1.1.1 に示すアノード反応（酸化反応）、式 3.1.1.2 に示すカソード反応（還元反応）によって生じる。不動態が破壊され活性態にある鉄筋は水と溶存酸素の作用により腐食を引き起こす。コンクリート中のアノード反応の速度は、鉄のイオン化のしやすさ（鉄筋近傍の塩化物イオン濃度等）に左右される。一方、カソード反

応においては、式 3.1.1.2 に含まれる酸素や水の量が律速条件となり、コンクリート中に酸素や水の両方が適量に含まれているときに反応速度が大きくなる。図 3.1.1.2 はその概念図³⁾である。



水酸化物イオンはカソード部からアノード部へ移動し、 Fe^{2+} イオンと反応する。つまり腐食の全反応は両反応が組み合わさったものとなり、次式 3.1.3 のように水酸化第一鉄 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ が鉄筋表面に析出する。



この化合物は溶存酸素によって酸化し、水酸化第二鉄 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ となる。引き続き、一部は水を失い水酸化物 FeOOH または Fe_2O_3 (赤錆)となる。また一部は酸化不十分のまま、 Fe_3O_4 (黒錆)となり鉄筋表面に錆層を形成する。鉄の錆は多孔質であるため、たとえ厚く生成しても腐食を抑制する効果が少なく、下地の鉄筋表面では腐食が絶えず進行する。さらに、腐食生成物は鉄の約 2.5 倍の体積となるため、その膨張圧により、コンクリートのひび割れ・剥離が起こり、これらの腐食の進行をさらに助長する。

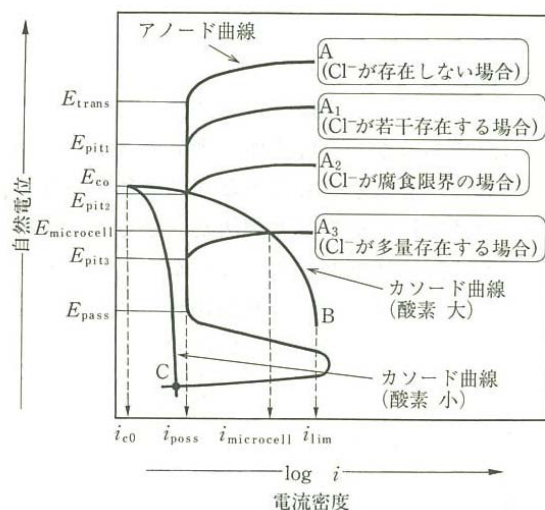


図 3.1.1.2 鉄筋に不動態が存在するときの分極曲線の概念図

このように鉄筋の腐食は、電気化学反応に起因するため、鉄筋の腐食速度は電気量であらわすことができる。例えば、腐食電流密度が約 $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の場合、式 3.1.1.4 に示すように腐食速度は $1.16\text{mm}/\text{year}^4$ となる。

$$\frac{100 \times 10^{-6} (A/cm^2)}{96500 (C)} \cdot \frac{55.85 (g/mol)}{7.86 (g/cm^3)} \cdot 3.1536 \times 10^7 = 1.16 (mm/year) \quad \text{式 3.1.1.4}$$

3.1.2 腐食の種類

コンクリート中鉄筋の腐食は，アノード部とカソード部の距離の大小によって腐食電池および腐食機構が分類され，一般的にミクロセル腐食とマクロセル腐食に分類することができる．ミクロセル腐食は，アノード部とカソード部の距離が接近している場合の腐食をさし，マクロセル腐食は，アノード部とカソード部が比較的離れている場合の腐食をさす．そして，鉄筋の腐食速度はミクロセル腐食とマクロセル腐食の合計で決定される⁴⁾．

ミクロセル腐食：鉄の表面には表面状態，組織，環境などのわずかな違いにより微視的な陽極部と陰極部からなる局部電池が多数形成されている．これによる腐食をミクロセル腐食といい，比較的穏やかで均一且つ全面的な腐食を引き起こす．

マクロセル腐食：アノード部とカソード部の距離が比較的大きく離れており巨視的電池を形成し，ミクロセル腐食に比べ激しい腐食を引き起こす．この形成には，鉄筋表面あるいはコンクリート中にマクロな不均一がある場合である．

なお，本研究における鉄筋はミクロセル腐食として位置づけ，鉄筋は均一に腐食すると仮定している．

3.1.3 pH が鉄筋の腐食に及ぼす影響及び腐食発生限界塩化物イオン濃度

腐食の発生および進行は，その鉄筋が接触している水溶液の pH の相違に大きな影響を受けることが知られている．図 3.1.3.1 によると，コンクリート内部の溶液のように pH が 10 以上の高アルカリ領域では，水溶液の pH の減少とともに，鉄筋の腐食速度は増加することが確認されている．

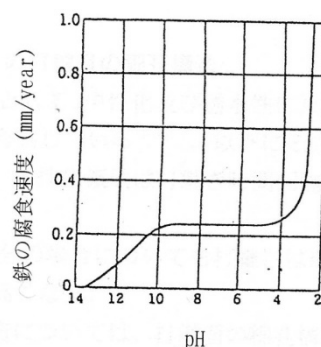


図 3.1.3.1 溶液の pH と腐食速度の関係

Pourbaix は塩化物イオンを含まない溶液と含む溶液において，鉄の電位と溶液の pH を

パラメータとした実用的な電位 - pH 図を作成している．図 3.1.3.2(a)は塩化物イオンを含まない溶液中，また図 3.1.3.2(b)は 0.01mol/L の塩化物イオンを含む溶液中における鉄の電位-pH 図を示している．これらの図によれば，塩化物イオンの影響を受けない環境下において，pH が高ければ内部鉄筋の腐食は起こりにくいことが確認される．したがってコンクリート中溶液の pH は 12.5 程度であるから，外部からの電流などがなければ内部の鉄筋表面には不動態が存在すると考えられ，腐食は発生しない．しかしながら，塩化物イオンの存在するコンクリート中もしくは中性化により内部溶液の pH が下がったコンクリート中では，不動態は容易に破壊され，コンクリート中の鉄筋は腐食する可能性が高いことが確認される．また，本研究では中性化に関しては海洋環境における使用を対象としているため，問題となりにくい，本研究で使用する高炉セメント自体が普通セメントに比べて $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が少ないことから pH が低い．そのため，普通セメントに比べて腐食発生限界塩化物イオン濃度は低くなる可能性もある．

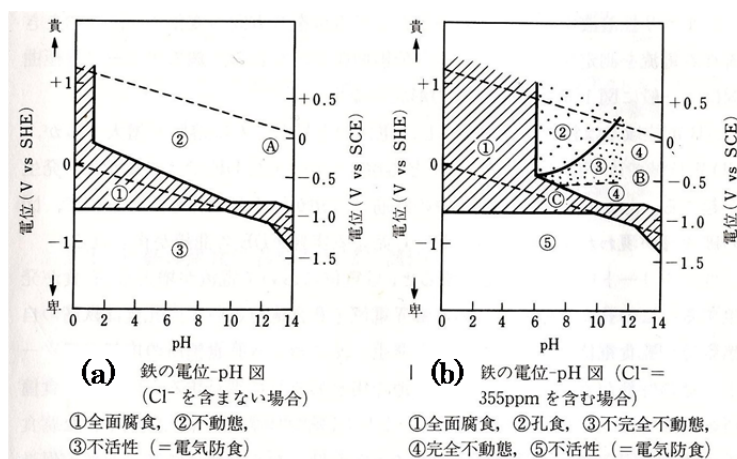


図 3.1.3.2 鉄の電位-pH 図

腐食発生限界塩化物イオン濃度に関しては，大即らはモルタル中のアノード分極曲線から不動態領域の有無を判断している⁵⁾⁶⁾．これによると，塩化物イオン含有量が多いほど不動態皮膜はなくなる傾向にあることが確認されている．また宮川らの研究成果からは，コンクリート質量に対する塩化物イオン量が約 $1\text{kg}/\text{m}^3$ 以下であれば鉄筋は不動態皮膜を有し，一方， $2.5\text{kg}/\text{m}^3$ 以上であれば鉄筋は活性化する可能性が高いことが確認される．なお，表 3.1.3.1 に示した様に土木学会では，混入が許容される塩化物としては $0.3\text{kg}/\text{m}^3$ とし，鉄筋腐食を引き起こす腐食発生限界塩化物イオン含有量は $1.2\text{kg}/\text{m}^3$ としている．

表 3.1.3.1 塩分規制値

国	協会or規格	規制値
日本	日本建築学会	コンクリート中に含まれる全塩化物量: 0.3kg/m^3
	土木学会	練混ぜ時のコンクリートに含まれる全塩化物量(無筋コンクリートを除く): 0.3kg/m^3
アメリカ	ACI 222R	鉄筋コンクリート(乾燥環境): セメント重量当たり0.15% (可溶性塩分)
		鉄筋コンクリート(湿潤環境): セメント重量当たり0.08% (可溶性塩分)
		プレストレスコンクリート: セメント重量当たり0.06% (可溶性塩分)
	ASTM C 1152	鉄筋コンクリート(乾燥環境): セメント重量当たり0.15% (全塩分)
		鉄筋コンクリート(湿潤環境): セメント重量当たり0.08% (全塩分)
		プレストレスコンクリート: セメント重量当たり0.06% (全塩分)
	ASTM C 1218	鉄筋コンクリート(乾燥環境): セメント重量当たり0.15% (可溶性塩分)
		鉄筋コンクリート(湿潤環境): セメント重量当たり0.08% (可溶性塩分)
		プレストレスコンクリート: セメント重量当たり0.06% (可溶性塩分)
ヨーロッパ	EN 206-1	無筋コンクリートもしくは防錆処理を施した鉄筋を埋設した鉄筋コンクリート: セメント重量当たり1.0% (全塩分)
		普通鉄筋および他の鉄筋を埋設したコンクリート: セメント重量当たり0.2-0.4% (全塩分)
		プレストレスコンクリート: セメント重量当たり0.1-0.2% (全塩分)

本研究では、練混ぜ水に海水を用いるため、練混ぜ時に約 3.0kg/m^3 の塩化物が混入する。そのため、表 3.1.3.1 に示した規制値を練混ぜ初期に上回っている。しかしながら、これらの値はセメントの水和生成物による塩化物の固定化能力を考慮しておらず安全側に決定している可能性が高い。そこで、可溶性塩化物を基準に全塩化物の決定を行うことで腐食発生限界塩化物イオン濃度の決定を行う。

3.2 腐食の評価

本節では、腐食評価方法について示す。本研究では、主に3つの評価方法によって腐食の評価を行っている。一つ目は自然電位法であり、鉄筋のもつ電位を評価することで腐食状況の経時変化を明らかにする方法である。二つ目は、鉄筋の腐食状況に与える影響を少なくするため、微弱な電圧を強制的に印加することで分極させ、各鉄筋の表面の分極抵抗から腐食電流密度を評価することで腐食の経時変化を明らかにする方法である。三つ目は、鉄筋表面に電圧を強制的に印加することで、鉄筋表面の抵抗が変化する。この抵抗の変化に伴い変化する電流密度の変化から、鉄筋がもつ不動態皮膜を6段階の基準によって評価する不動態グレイド判定である。

また、上に示した三つの方法から腐食発生の時期を見極め、その際の鉄筋に影響を与える可溶性塩化物や鉄筋周囲の塩化物と腐食減肉量や腐食発錆面積を絡めて評価することで腐食と塩化物の関係および腐食発生限界塩化物を検討した。

3.2.1 自然電位法による腐食評価

自然電位とは金属のある環境における電位のことで、自然電位が相対的に低いほど腐食が起こりやすいことを表す。自然電位測定法とは、コンクリート中の鉄筋が置かれている環境によって鉄筋表面の自然電位が変化することを利用し、これを測ることによって鉄筋腐食の可能性を定性的に調べる方法である。鉄筋が腐食しているアノード部の電位は低くなる方向(卑側)に変化することになり、この負の電荷を検出して鉄筋の腐食傾向を評価する。自然電位による腐食可能性の代表的な評価基準としてASTMC876がある(表3.2.1.1)。

表 3.2.1.1・ASTMC876 によるコンクリート中鉄筋の腐食判定

自然電位(mV vs. Ag/AgCl)	鉄筋腐食の可能性
$-200+(120+1.1 \times (t-25)) \leq E$	90%以上の確率で腐食なし
$-200+(120+1.1 \times (t-25)) \leq E \leq -350+(120+1.1 \times (t-25))$	不確定
$E \leq -350+(120+2.0 \times (t-25))$	90%以上の確率で腐食あり

ただし E:自然電位, t:温度, 電極は硫酸銅電極から銀塩化銀電極に換算を行い、温度による影響も考慮した。

実際の電位測定は、コンクリート表面に照合電極(飽和塩化銀電極[Ag/AgCl])を設置し、内部の測定を行う。水を含ませたスポンジを介して、測定対象の鉄筋真上のコンクリート表面に照合電極を接触させる。測定には小型腐食モニタ ModelCT-8(理研電子(株)製)を用いる。測定概要図を図3.2.1.1に示す。

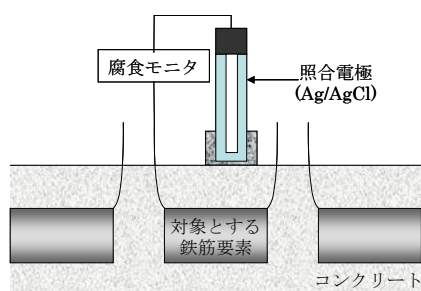
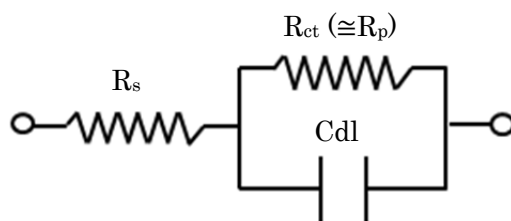


図 3.2.1.1 自然電位測定概要

3.2.2 分極抵抗法による腐食評価

式 3.1.1.4 に示したように腐食速度は腐食電流 i_{corr} を求めることで算定される。コンクリートの鉄筋に流れるため、直接測定することはできない。そこで、電気化学的測定法では腐食を起こしている金属に外部から強制的に分極を与えて、その応答から腐食電流密度 i_{corr} を算定する手法をとる。その代表的な測定方法に分極抵抗法がある。

分極抵抗を測定するにあたり、金属の腐食系について考慮しなければならない。水溶液中に金属が置かれた場合、水と接する金属界面には水分子の吸着などにより正電荷と負電荷が分離した電気 2 重層と呼ばれる領域(0.01~0.1 μm 程度)が形成されている⁷⁾。この電気 2 重層は正負の電荷が向かい合った状態にあることから、電気回路素子のコンデンサー Cdl としての特性が存在する。この電気 2 重層を通じての金属原子から陽イオンへの変化は容易に行われることはなく、そこには抵抗が存在する。このように水溶液中における金属の腐食系は、電気回路素子のコンデンサーと抵抗の両方の働きをすることから図 3.2.2.1 に示すように、電気二重層容量(Cdl)と電荷移動抵抗(R_{ct})を並列に組み合わせた回路で近似される。



R_s : 溶液抵抗

R_{ct} : 電荷移動抵抗 ($\cong R_p$: 分極抵抗)

Cdl : 電気 2 重層容量

図 3.2.2.1 水溶液中における金属の等価回路モデル

水溶液中の金属における分極抵抗を測定する方法は直流法(直線分極抵抗法)⁸⁾および交流法(交流インピーダンス法)がある。直流法は金属表面の腐食系に微小電流を印加し、その応答電位により分極抵抗を算出する方法である。しかしながら、電導性の低い溶液つまりコンクリート中の鉄筋においては溶液抵抗 R_s の誤差が大きくなること、また電気 2 重層容量

に起因して定常となるまで充電に長時間を要する可能性もあり，応答電圧を読みとる時間の決め方などにあいまいさが残るなどの問題がある．

一方で，交流インピーダンス法⁹⁾は直流法の問題点を解消するために提案された測定方法である．交流インピーダンス法では，異なる周波数での微小な交流電圧を印加し，その電流応答値を計測して，インピーダンスの絶対値 $|Z|$ と位相差 θ を解析し分極抵抗値 R_p を算出する．図 3.2.2.1 に示すような腐食系において，電気二重層容量が充電されない程度の高周波数の電流を印加すると電流は $R_s \sim Cdl$ の回路を通り全体で計測されるインピーダンス $|Z|$ は溶液抵抗(R_s)に収束する．一方で，電気二重層容量が十分に充電される程度の低周波数の電流を印加すると，電流は $R_s \sim R_{ct}$ の経路を通り全体で計測されるインピーダンス $|Z|$ は溶液抵抗と分極抵抗の和($R_s + R_{ct}$)に収束する．このインピーダンスの絶対値 $|Z|$ と位相差 θ を各周波数でプロットしたものが図 3.2.2.2(a)に示すような Bode Plot である．また，インピーダンスの実数部を横軸，虚数部を縦軸とした複素数面にプロットしたものが図 3.2.2.2(b)に示すような Cole-Cole Plot (ナイキスト線図)である．交流インピーダンス法の利点としては，各周波数におけるインピーダンスの測定が可能であるため直流法に比べより多くの情報が得られる点，そして腐食性状を詳細に把握できることでより正確な分極抵抗値の算出が可能な事である．

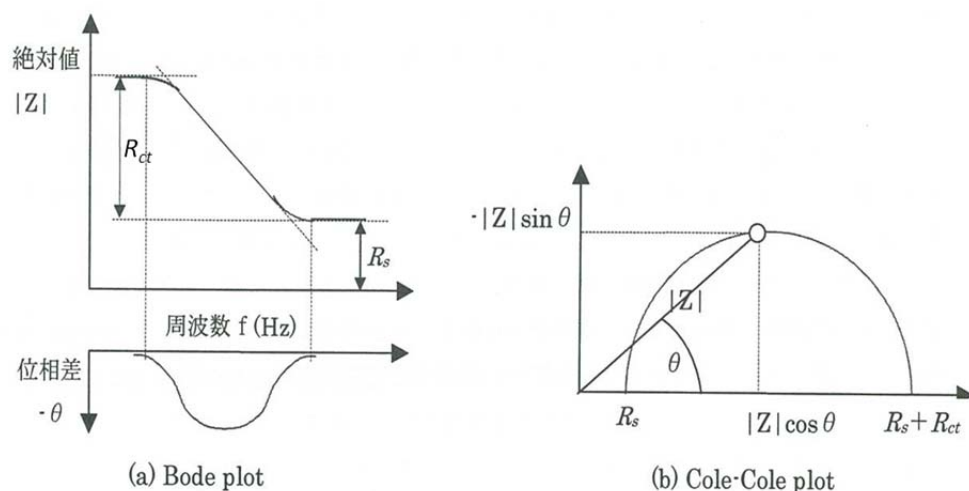


図 3.2.2.2 交流インピーダンス法

本研究では，上述した Cole-Cole plot や Bode 線図を用いた評価は行わず，鉄筋コンクリートは一般的に鉄筋かぶりと鉄筋の表面に存在する分極抵抗との間に図 3.2.2.1 に示した電気二重層が成り立つとされており，図 3.2.2.2 に示す Bode 線図を示すとされている．図 3.2.2.3 に示す小型腐食モニタ ModelCT-8 (理研電子(株)製) は図 3.2.2.2 に示す Bode 線図の R_{ct} と R_s の値を計測することができる．ここから得られた分極抵抗 R_{ct} を式 3.2.2.1 に代入することで腐食電流密度を算出することができる．

$$I_{corr} = \frac{K}{R_{ct} \times S} \quad \text{式 3.2.2.1}$$

ただし、 I_{corr} ：鉄筋を流れる電流密度 [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]， R_{ct} ：分極抵抗[Ω]， S ：鉄筋の表面積[cm^2]， K ：Stern-Geary 定数(=0.0209)

得られた腐食電流密度を表 3.2.2.1 に示したヨーロッパコンクリート委員会の提案する基準に則り腐食の評価を行った。

表 3.2.2.1 分極抵抗法による腐食判定基準(FIB)

分極抵抗値 ($k\Omega \cdot \text{cm}^2$)	腐食速度測定値 I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	侵食度 PDY (mm/year)	腐食度の判定
130-260より大	0.1-0.2未満	0.00116-0.0023未満	不動態状態(腐食なし)
52以上 130以下	0.2以上0.5以下	0.0023以上0.0058以下	低～中程度の腐食速度
26以上52以下	0.5以上1以下	0.0058以上0.0116以下	中～高程度の腐食速度
26未満	1より大	0.0116より大	激しい、高い腐食速度

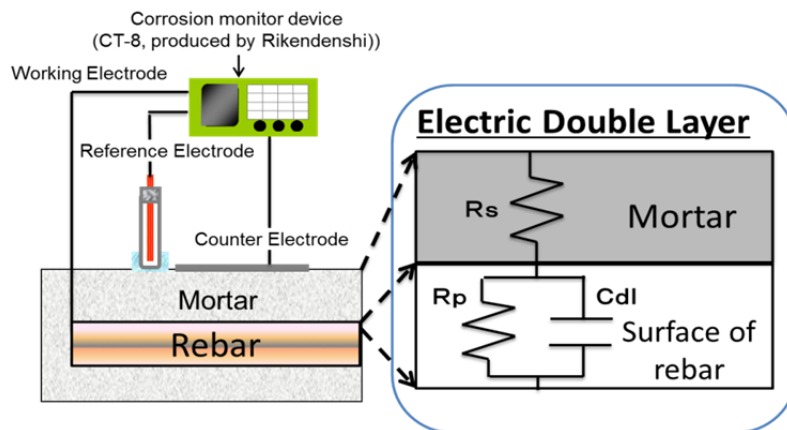


図 3.2.2.3 小型腐食モニタ ModelCT-8 による分極抵抗測定方法

本研究では表 3.2.2.1 に示した鉄筋が不動態状態でなくなる腐食電流密度 $I_{corr} = 0.2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ を腐食発生限界電流密度とした。

3.2.3 不動態グレイド判定による評価方法

鉄筋の不動態の状況は、大即の研究¹⁰⁾を参考に、各試験体のアノード分極曲線の測定結果を用いて判定した。アノード分極曲線の測定方法の概要を図 3.2.3.1 に示す。分極曲線の測定にはポテンショスタット(Versa STAT3-30 東陽テクニカ 株式会社)を用いて、参照電極として銀塩化銀電極を、対極としてステンレス鋼板を使用し、分極範囲を自然電位から $\pm 1000\text{mV}$ まで、掃引速度 1mV/sec で変化させ、蒸留水中 (20°C) においてアノード・カソード分極曲線を計測した。

アノード分極曲線の平均的な電流密度を考え、以下に示すような不動態のグレイドを設定した。(図 3.2.3.2 参照)。すなわち、鉄筋の自然電位を E_n とし、電位が $E_n + 0.2\text{V} < E < +0.6\text{V}$ (vs. 飽和甘コウ電極)の範囲において、

- ・グレイド 0 : 電流密度が一度でも $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ を超えるもの
(全く不動態がないと判断)
- ・グレイド 1 : 電流密度が $10 - 100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の範囲にあるもの
(不完全ではあるが、若干不動態があると判断する。)
- ・グレイド 2 : 電流密度が一度でも $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ を超え、かつグレイド 1 または 3 に含まれないもの
- ・グレイド 3 : 電流密度が $1 - 10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の範囲にあるもの
- ・グレイド 4 : 電流密度が一度でも $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ を超え、かつグレイド 1, 2 および 3 に含まれないもの
- ・グレイド 5 : 電流密度が $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ を超えないもの(非常に良好な不動態が有ると判断)

ここで、電位の範囲として $E_n + 0.2\text{V} < E < +0.6\text{V}$ (vs. 飽和甘コウ電極)を考えた理由としては $E < E_n + 0.2\text{V}$ ではカソード分極の影響が考えられ、 $+0.6\text{V} < E$ では水の分解による酸素の発生などの異なった反応がおこる可能性が考えられるためである。

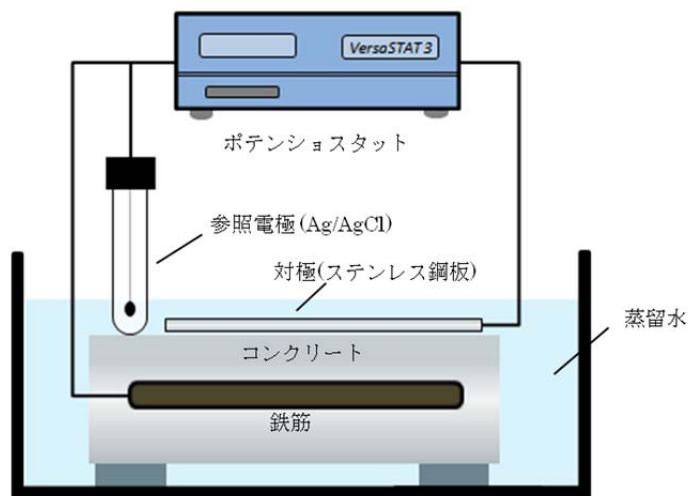


図 3.2.3.1 分極曲線測定概要図

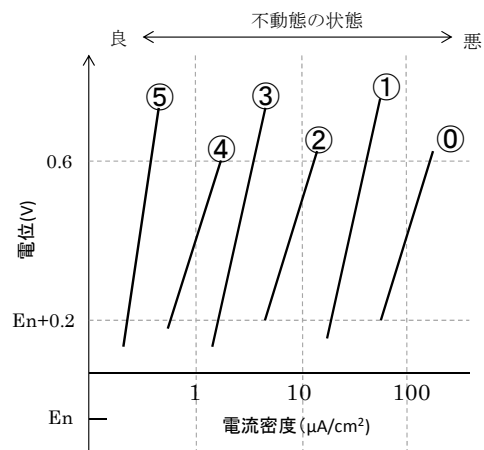


図 3.2.3.2 アノード分極曲線を用いた不動態のグレイド判定

3.2.4 腐食発生限界塩化物イオン濃度の評価方法

腐食発生限界塩化物イオン濃度の評価手順を図 3.2.4.1 に示した。

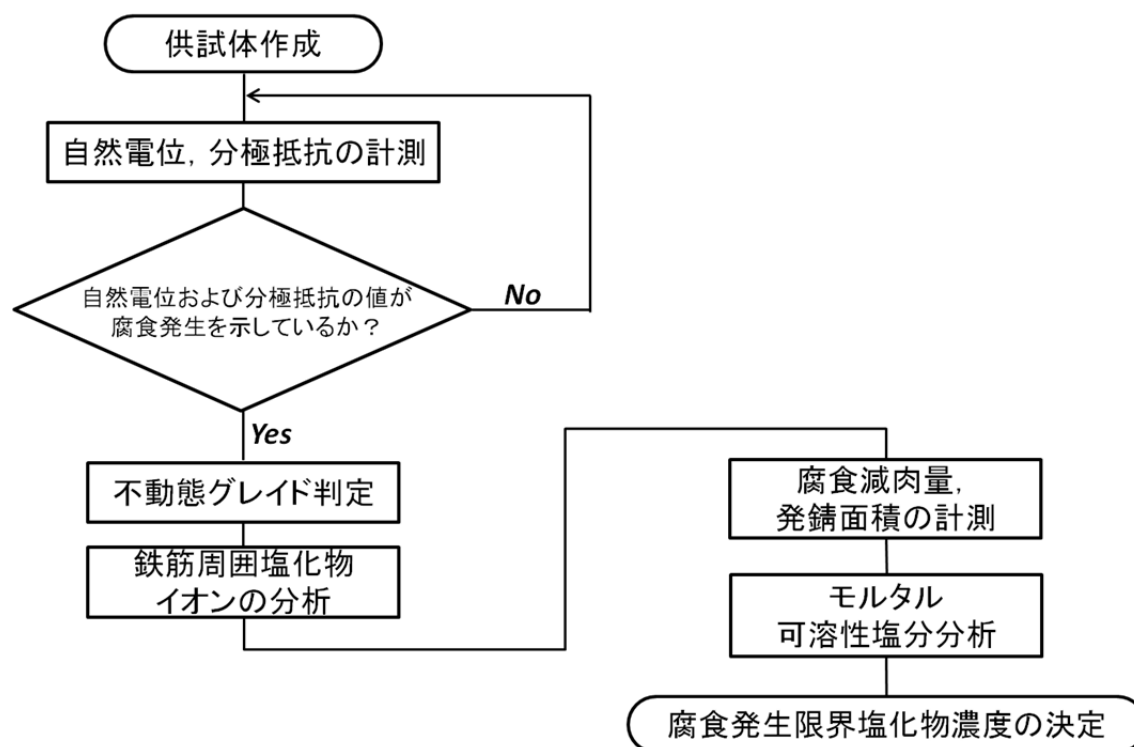


図 3.2.4.1 腐食発生限界塩化物イオン濃度の評価手順

図 3.2.4.1 に示すように、表 3.1.1.2 に示す供試体を作成した後、打設後 7 日目に初期の自然電位および分極抵抗の計測を行う。その後、最低でも材令 1 カ月経過ごとに自然電位および分極抵抗の計測を行い、その都度、表 3.2.1.1 および表 3.2.2.1 の基準を用いて腐食が発生しているか否か評価を行い、自然電位および分極抵抗の結果のうち、特に分極抵抗の結果から得られた腐食電流密度が $0.2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ に到達することで腐食発生が確認された場合、不動態グレイドを評価する。自然電位を用いて腐食発生限界を決定しなかった理由として、自然電位から得られる情報は電位の変化と腐食の有無のみであり、得られた結果から式 3.1.1.4 のような式をもちいて腐食速度に換算できないためである。そこで、本研究では、自然電位各配合における腐食の挙動を確認する一つの判断材料として使用した。

その後、供試体内部から鉄筋を取りだし、鉄筋周囲塩化物イオン濃度の分析を行った。はじめに鉄筋周囲に付着している塩化物イオン濃度を算出するため、鉄筋表面に付着している水分の重さを計測する。供試体から取り出した直後の鉄筋の重さと 24 時間 100°C の恒温槽に入れ水分を乾燥させた後の鉄筋の重さを計測することで鉄筋周囲に存在した水分の量を計測した。その後、鉄筋を試験管にいれ、計量した蒸留水をその試験管に入れる。3 分間超音波洗浄機を用いて洗浄し、洗浄した水の中に含まれる塩化物の量を電位差滴定法（ソルメイト）で評価した。洗浄した水の中に含まれる塩化物から、鉄筋周囲に付着していた水分の塩化物イオン濃度の算出を行った。

鉄筋周囲の塩化物イオン分析を行った後、鉄筋の腐食減肉量と腐食発錆面積の計測を行った。腐食減肉量は、打設時に計測していた鉄筋の重さから自然電位および分極抵抗の結果から腐食発生限界に到達した鉄筋の腐食生成物を 10%クエン酸水素二アンモニウム水溶液で 50℃24 時間浸漬することにより除去した。その後、打設時の鉄筋と腐食生成物を除去した鉄筋の重さ変化を計測した。また、腐食発錆面積は 10%クエン酸水素二アンモニウム水溶液で腐食生成物を除去する前に、透明フィルム (OHP シート) を鉄筋表面に張り付け、腐食発生箇所を油性マジックで染色した。その透明フィルムをスキャナーで PC に取り込み、取り込んだ画像を画像解析ファイル (Image-J) で油性マジックによって染色されている部分、されていない部分を区別し、透明フィルムの面積する染色されている部分の面積を算出することで腐食発錆面積を算出した。

腐食減肉量と腐食発錆面積の計測した後、各供試体のモルタルの可溶性塩分の分析を行った。図 3.2.4.2 に示すように、評価していたモルタル供試体のかぶり位置と鉄筋を埋設していた位置の可溶性塩分を 2.2.2 節で説明した分析方法に従い分析を行った。

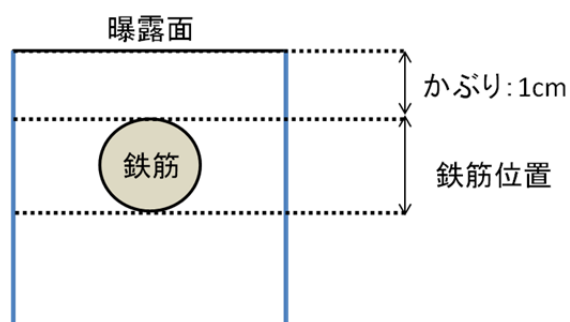


図 3.2.4.2 可溶性塩分分析位置

分析で得られた可溶性塩分の結果を、2.4.3.1 節で示した拡散係数を算出する際の全塩分と可溶性塩分の結果から各配合の固定化された塩分と可溶性塩分の割合を定式化することで、モルタルから算出した可溶性塩分から全塩分に換算を行った。この得られた全塩分から、各配合のモルタル供試体の拡散係数および表面塩化物を 2.3.2 節で説明した方法に従い算出した。算出した拡散係数と表面塩化物の結果およびモルタル供試体を塩水噴霧環境で曝露していた期間から、鉄筋表面 (曝露面から 1 cm の深さ) に到達した際の全塩分を算出した。ここで算出した全塩分が鉄筋の腐食発生限界塩化物イオン濃度となる。

3.3 海水練りコンクリートの内部鋼材の腐食

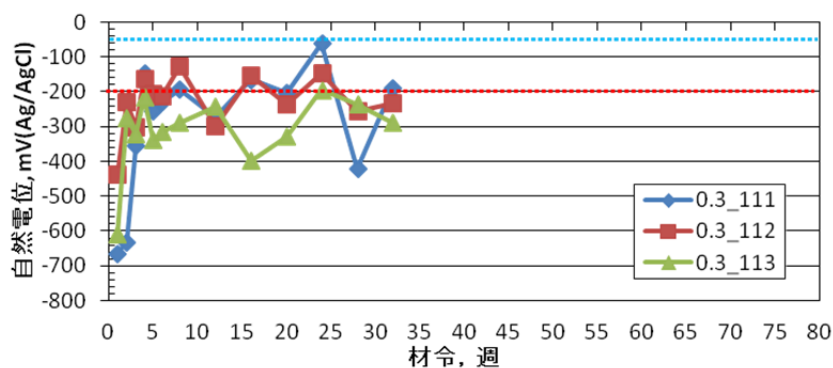
本節では，3.2 節において示した自然電位法，分極抵抗法，グレイド判定の三つの方法を用いて鉄筋の腐食を評価した結果を示し，これらの結果から腐食発生限界塩化物イオン濃度を算出した．また，自然電位法によって腐食の経時変化を計測したが，自然電位による評価は腐食速度に換算できないなどの問題点があるため，ここでは腐食挙動を把握するものとして位置づけた．

3.3.1 自然電位法を用いた腐食評価の結果

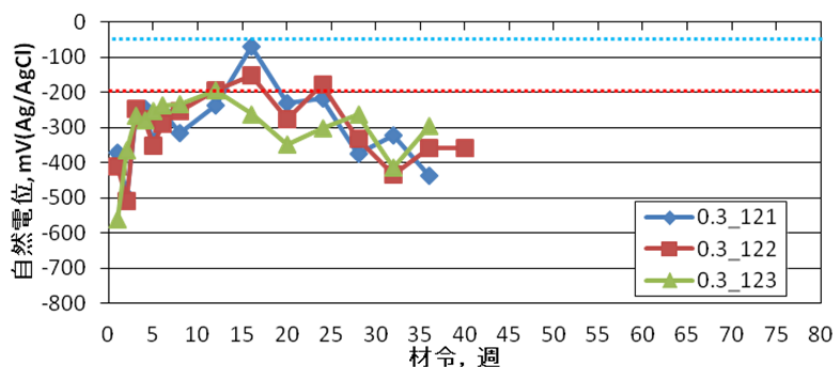
表 2.1.1.2 に示した供試体の自然電位の経時変化を図 3.3.1.1，図 3.3.1.3，図 3.3.1.5 に示す．また，図中に示した青と赤の点線は青以上であれば 90%の確率で腐食なし，青と赤の間であれば腐食判定不可，赤以下であれば 90%の確率で腐食ありと判断される．この評価基準は表 3.2.1.1 に示した基準を実験および計測環境（50℃）の温度を考慮して換算した基準であり，表 3.3.1.1 に示した通りである．

表 3.3.1.1 50℃環境における自然電位の腐食判定基準

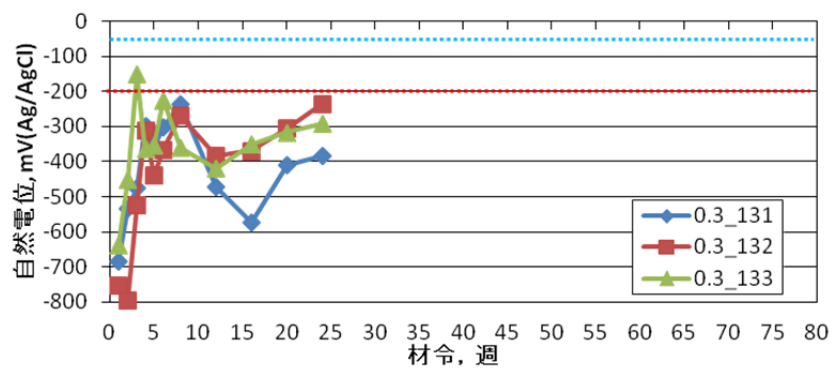
自然電位(mV vs. Ag/AgCl)	鉄筋腐食の可能性
$-53 \leq E$	90%以上の確率で腐食なし
$-53 \leq E \leq -203$	不確定
$E \leq -203$	90%以上の確率で腐食あり



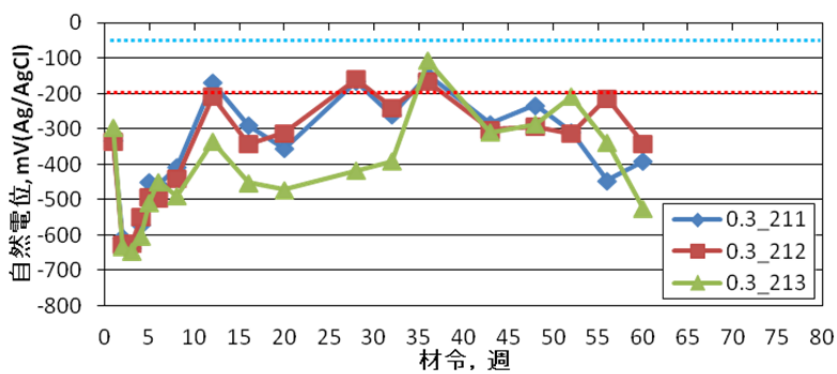
(a) 水比 0.3 OPC 水練り・水養生



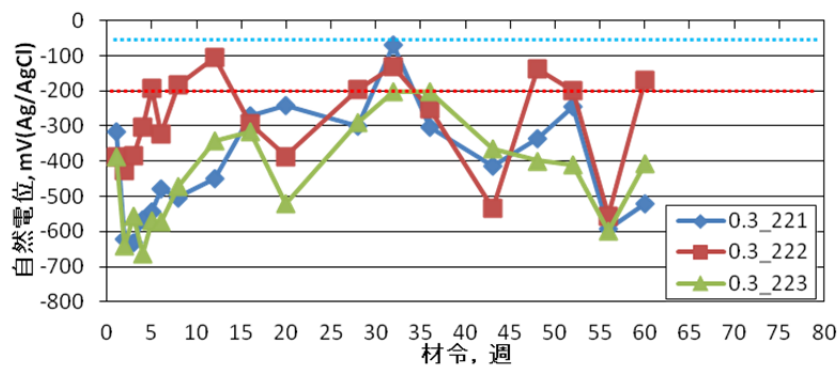
(b) 水比 0.3 OPC 水練り・海水養生



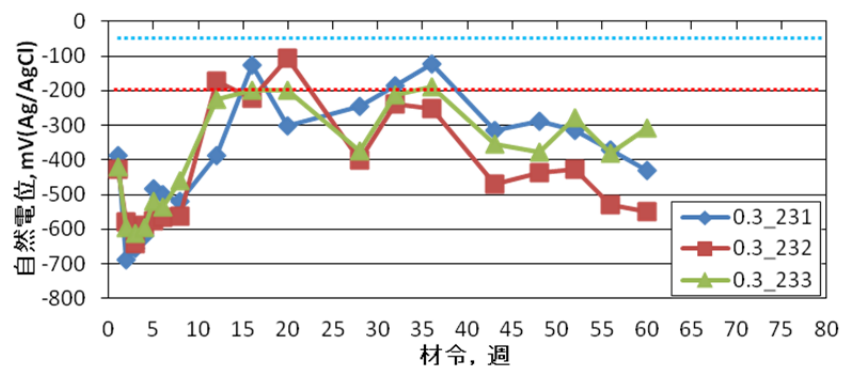
(c) 水比 0.3 OPC 海水練り・海水養生



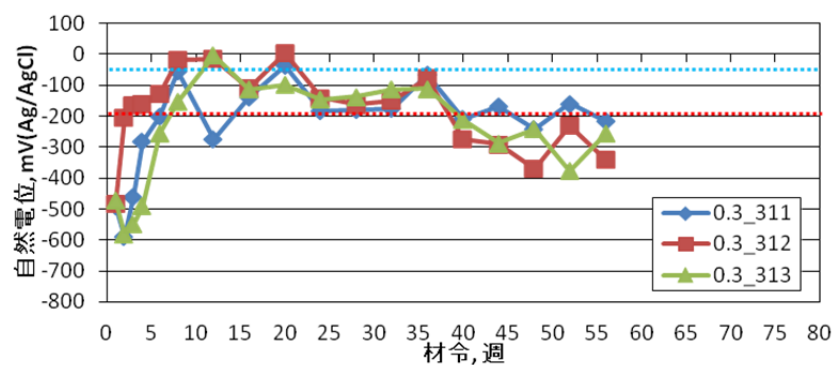
(d) 水比 0.3 BFS40% 水練り・水養生



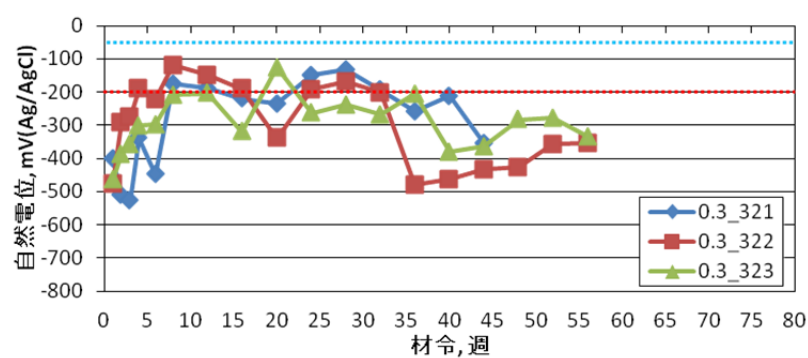
(e) 水比 0.3 BFS40% 水練り・海水養生



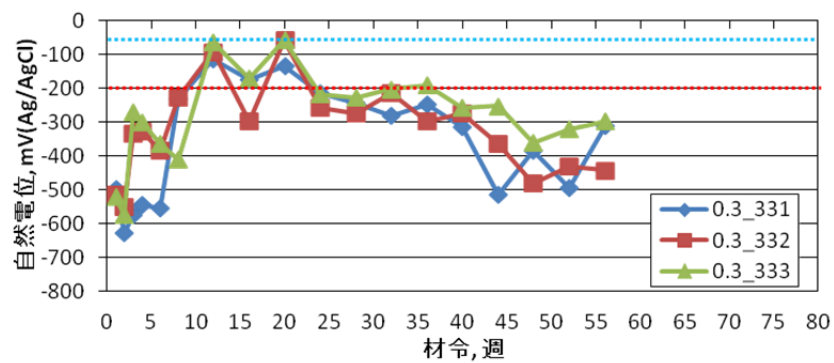
(f) 水比 0.3 BFS40% 海水練り・海水養生



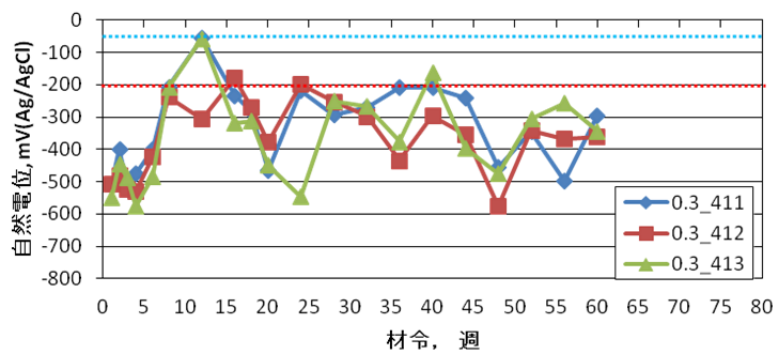
(g) 水比 0.3 BFS55% 水練り・水養生



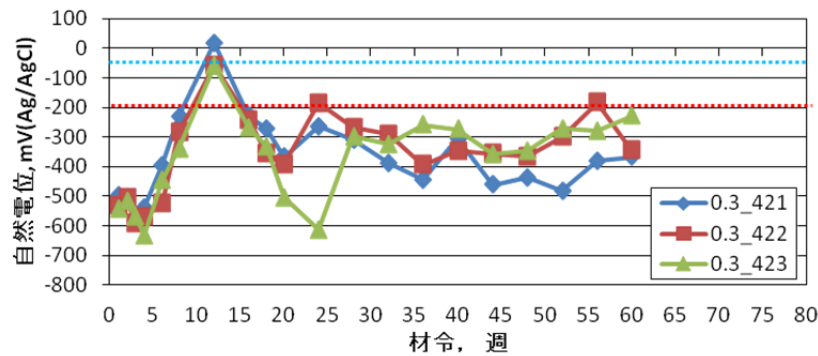
(h) 水比 0.3 BFS55% 水練り・海水養生



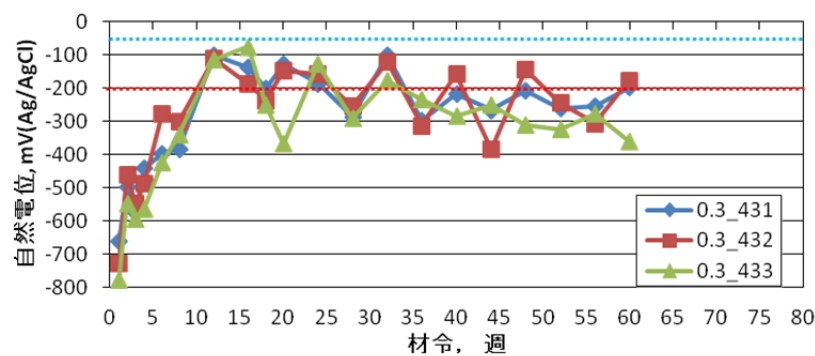
(i) 水比 0.3 BFS55% 海水練り・海水養生



(j) 水比 0.3 BFS70% 水練り・水養生



(k) 水比 0.3 BFS70% 水練り・海水養生



(l) 水比 0.3 BFS70% 海水練り・海水養生

図 3.3.1.1 水セメント比 0.3 の自然電位経時変化

図 3.3.1.1 に示す水セメント比 0.3 の自然電位経時変化を見ると、図 3.3.1.2 に示した初期 (材令 7 日) における自然電位はセメント種に依らず表 3.3.1.1 に示す基準によると“90% の確率で腐食あり”を示した。

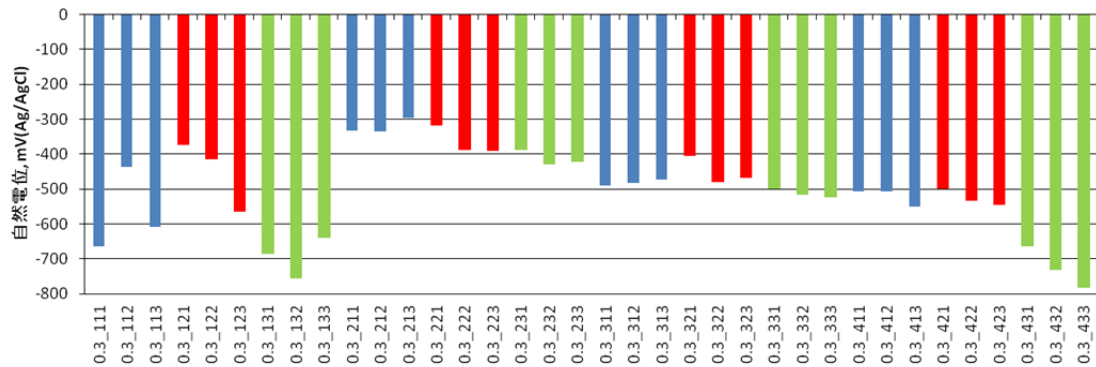


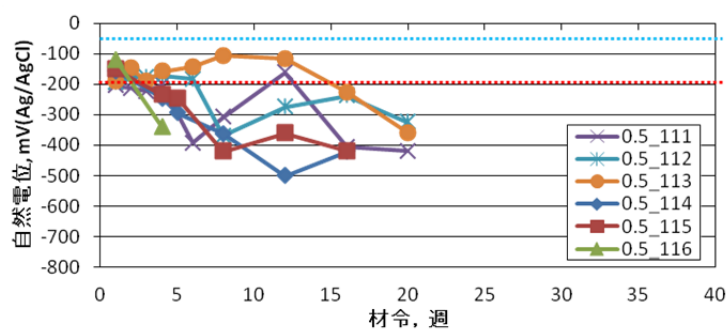
図 3.3.1.2 水セメント比 0.3 初期自然電位

(ただし、青が水練り・水養生、赤が海水練り・海水養生、緑が海水練り・海水養生)

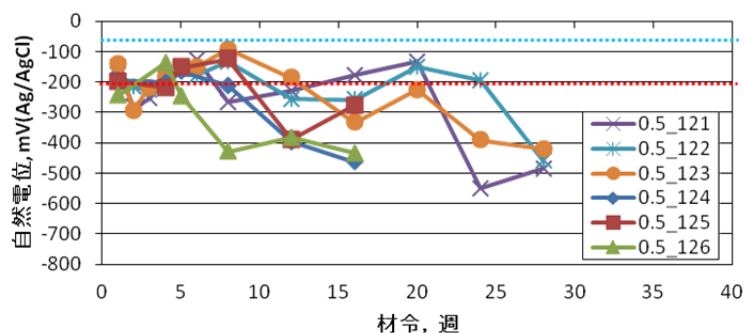
これは、打設の際の練混ぜ水および酸素が供給されていることから低い値を示していると考えられる。特に、高炉スラグの置換率の高い供試体に関しては、水和反応が遅いため、自然電位の値が低く計測されたと考えられる。また、海水練りした供試体は、水練りした供試体に比べて自然電位が卑側にある傾向を示した。これは海水中に含まれる塩化物の影響

響であると考えられる。また、普通セメントを使用した供試体の自然電位が高炉スラグを使用した自然電位に比べて卑側にある。これは、普通セメントが高炉セメントより pH や水和が早いことを考えると逆の傾向にあると考えられる。この原因に関しては不明であるが、水セメント比 0.5 および 0.7(図 3.3.1.3 および図 3.3.1.5)の初期の自然電位の結果は逆の傾向であった。しかしながら、検討材料がないため、今後の課題とする。

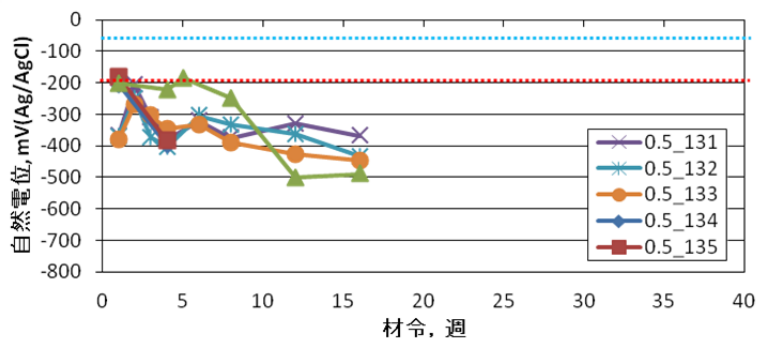
その後、材令 10 週付近まで緩やかに貴の方向に自然電位が回復し、ほとんどの供試体で“不確定”もしくは“90%の確率で腐食なし”の領域まで到達する。これは水和反応により、鉄筋周囲の環境が化学的に安定したことが考えられる。その後、この時の自然電位を最大値として緩やかに再度、“90%の確率で腐食あり”の領域に到達していく。その後の自然電位の低下は外来塩化物や酸素の影響により腐食の進行を示している可能性がある。



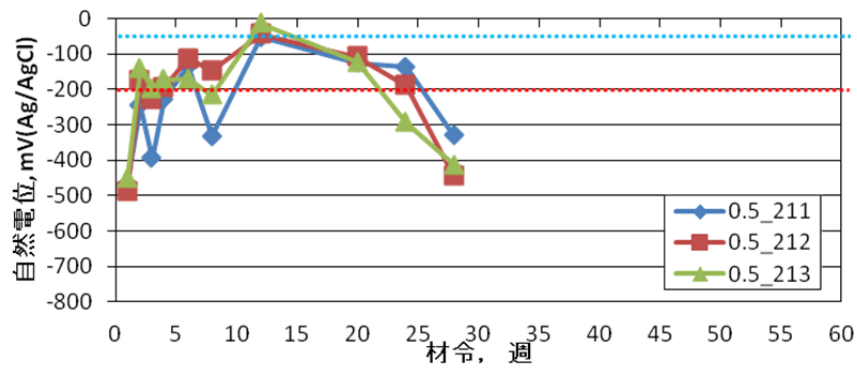
(a) 水比 0.5 OPC 水練り・水養生



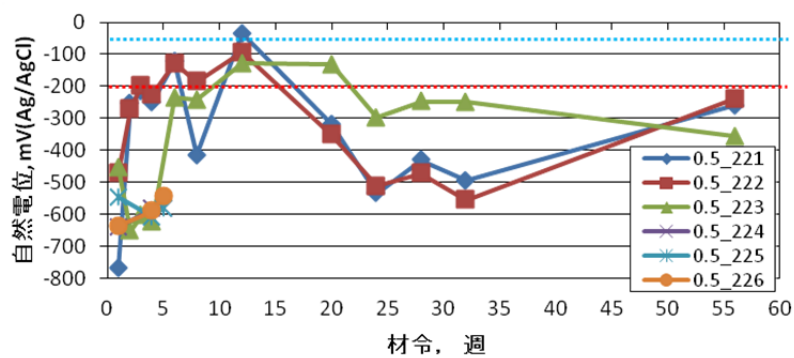
(b) 水比 0.5 OPC 水練り・海水養生



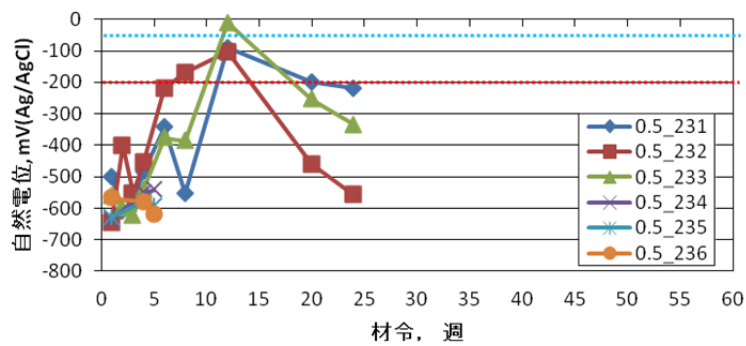
(c) 水比 0.5 OPC 海水練り・海水養生



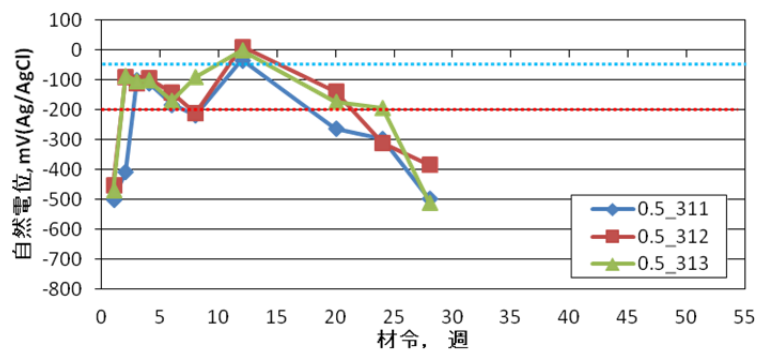
(d) 水比 0.5 BFS40% 水練り・水養生



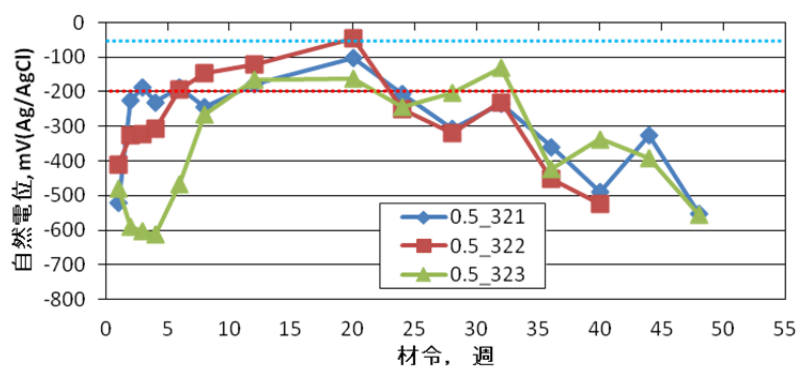
(e) 水比 0.5 BFS40% 水練り・海水養生



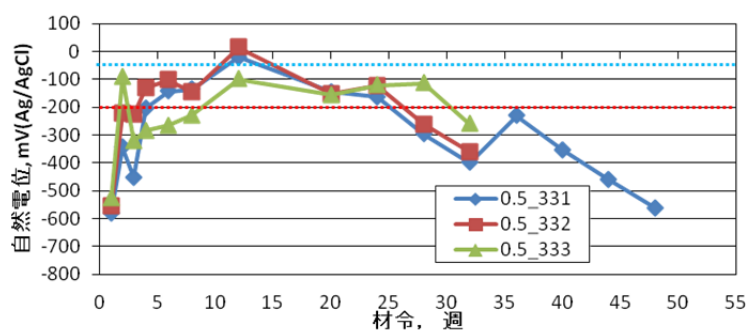
(f) 水比 0.5 BFS40% 海水練り・海水養生



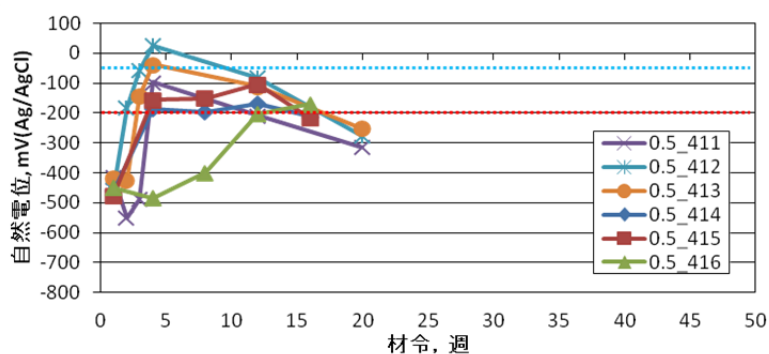
(g) 水比 0.5 BFS55% 水練り・水養生



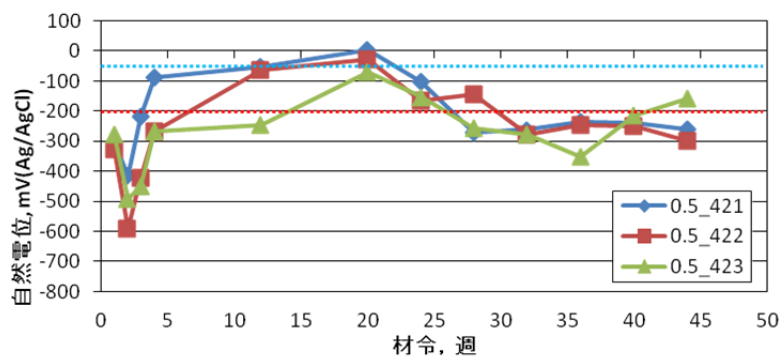
(h) 水比 0.5 BFS55% 水練り・海水養生



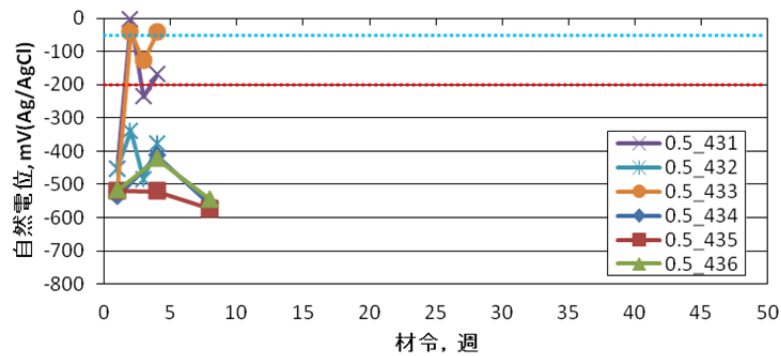
(i) 水比 0.5 BFS55% 海水練り・海水養生



(j) 水比 0.5 BFS70% 水練り・水養生



(k) 水比 0.5 BFS70% 水練り・海水養生



(1) 水比 0.5 BFS70% 海水練り・海水養生

図 3.3.1.3 水セメント比 0.5 の自然電位経時変化

(ただし、青が水練り・水養生、赤が海水練り・海水養生、緑が海水練り・海水養生)

図 3.3.1.3 に水セメント比 0.5 の自然電位経時変化の結果を示した。

水セメント比 0.3 とは異なり初期の普通セメントを使用した供試体の自然電位は図 3.3.1.4 に示した通り、pH が高いことによる影響で貴側の結果が得られたと考えられる。

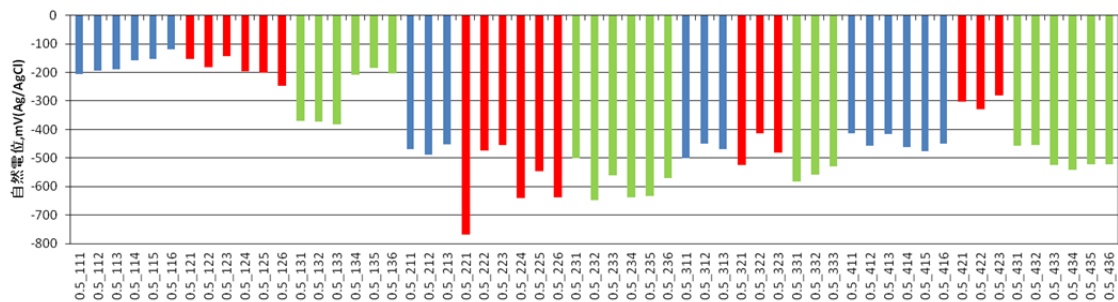
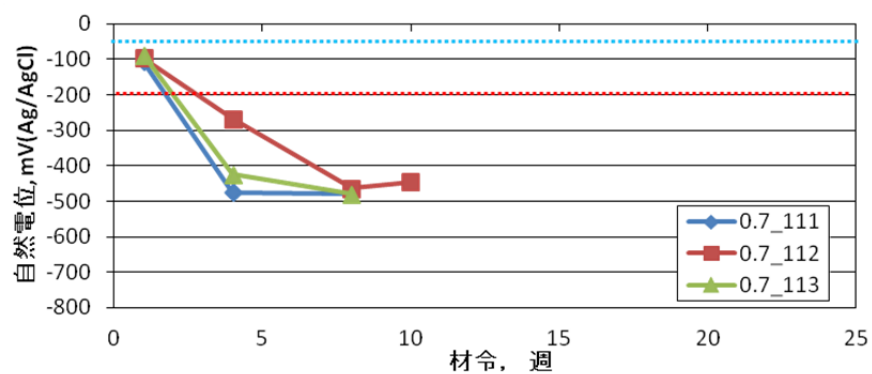


図 3.3.1.4 水セメント比 0.5 初期自然電位

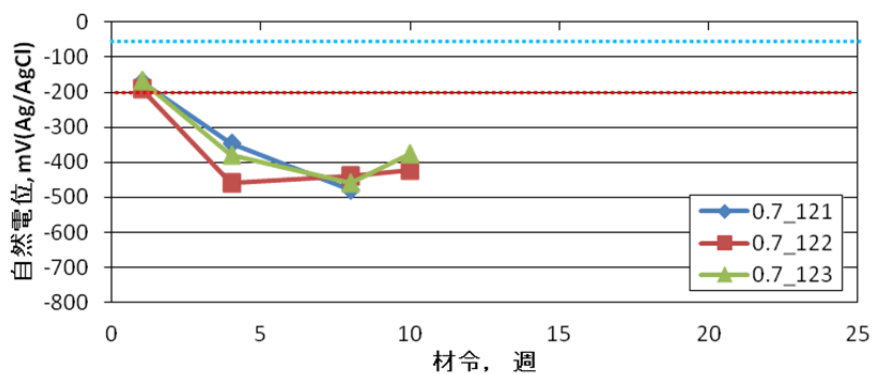
(ただし、青が水練り・水養生、赤が海水練り・海水養生、緑が海水練り・海水養生)

図 3.3.1.4 に示す様に、普通セメント以外の供試体は全体的に普通セメントの供試体に比べて卑側の結果を示した。また、海水を用いた供試体の自然電位は他の練混ぜ、養生条件に比べて卑側の自然電位を持つことが分かった。

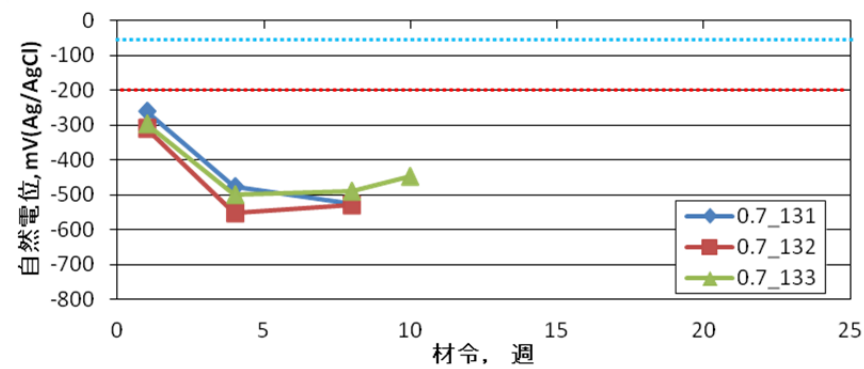
その後普通セメントは初期で最大の自然電位とし、次第に卑側に変化することで腐食が進展する。普通セメント以外の供試体は、水和反応と共に次第に自然電位が貴側に回復し、材令 10 週程度で卑側に変化していくことが分かる。この点に関しては、水セメント比 0.3 と同様であることが分かった。



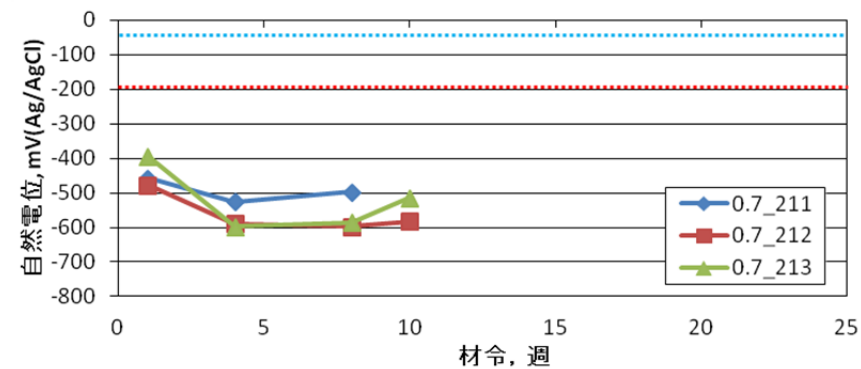
(a) 水比 0.7 OPC 水練り・水養生



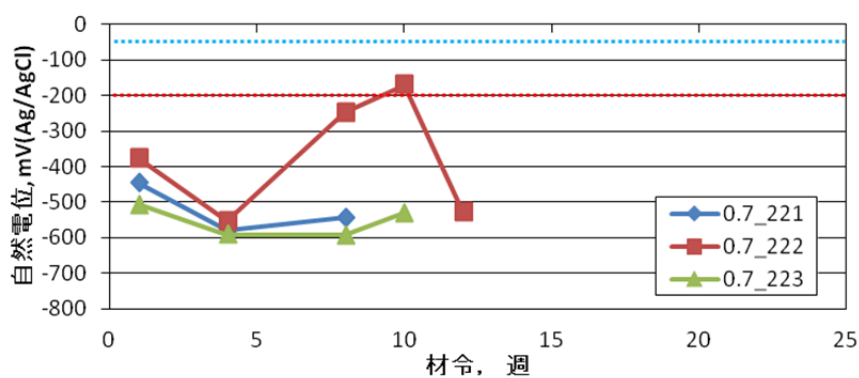
(b) 水比 0.7 OPC 水練り・海水養生



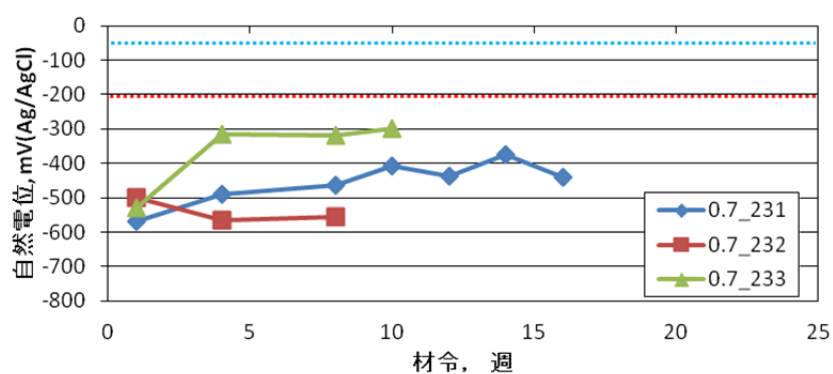
(c) 水比 0.7 OPC 海水練り・海水養生



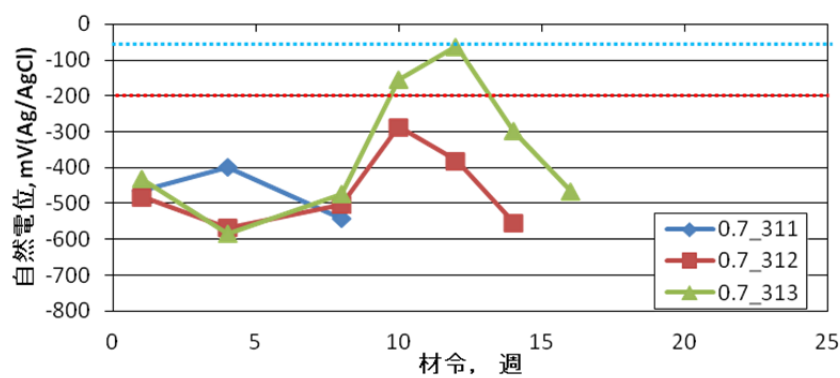
(d) 水比 0.7 BFS40% 水練り・水養生



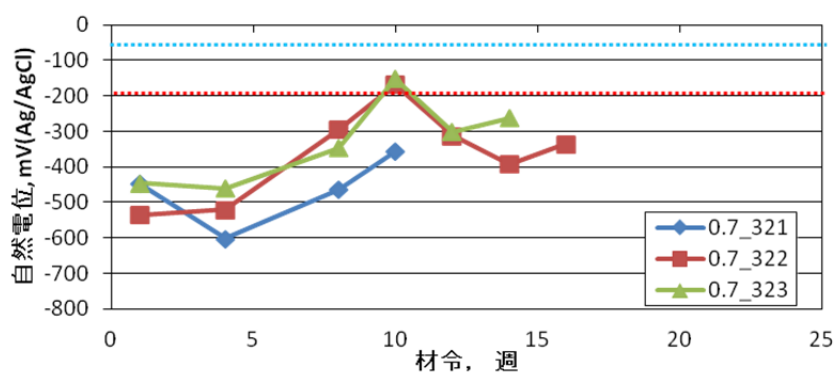
(e) 水比 0.7 BFS40% 水練り・海水養生



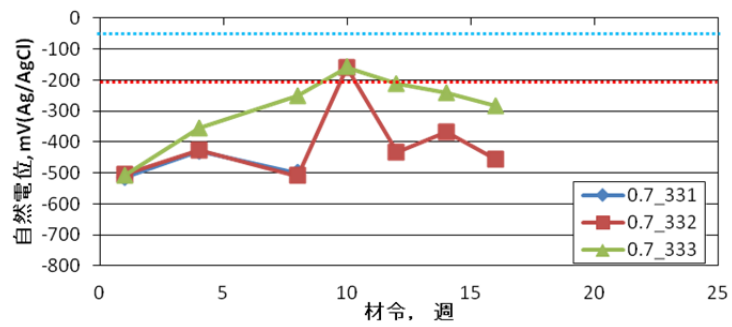
(f) 水比 0.7 BFS40% 海水練り・海水養生



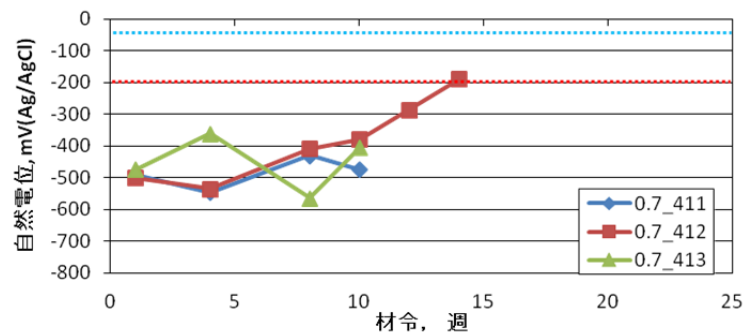
(g) 水比 0.7 BFS55% 水練り・水養生



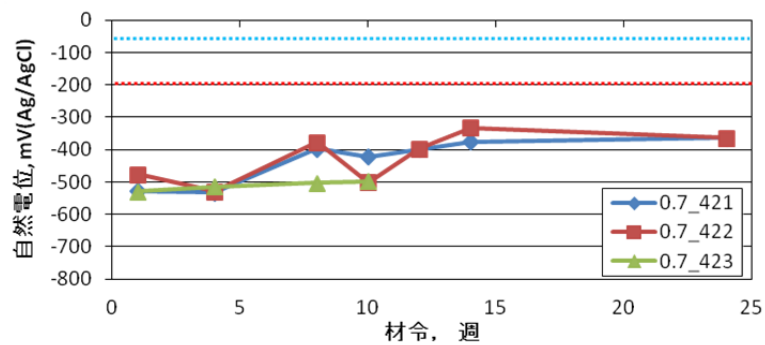
(h) 水比 0.7 BFS55% 水練り・海水養生



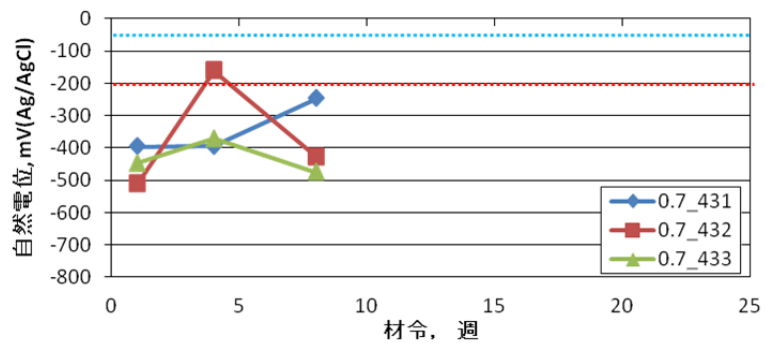
(i) 水比 0.7 BFS55% 海水練り・海水養生



(j) 水比 0.7 BFS70% 水練り・水養生



(k) 水比 0.7 BFS70% 水練り・海水養生



(l) 水比 0.7 BFS70% 海水練り・海水養生

図 3.3.1.5 水セメント比 0.7 の自然電位経時変化

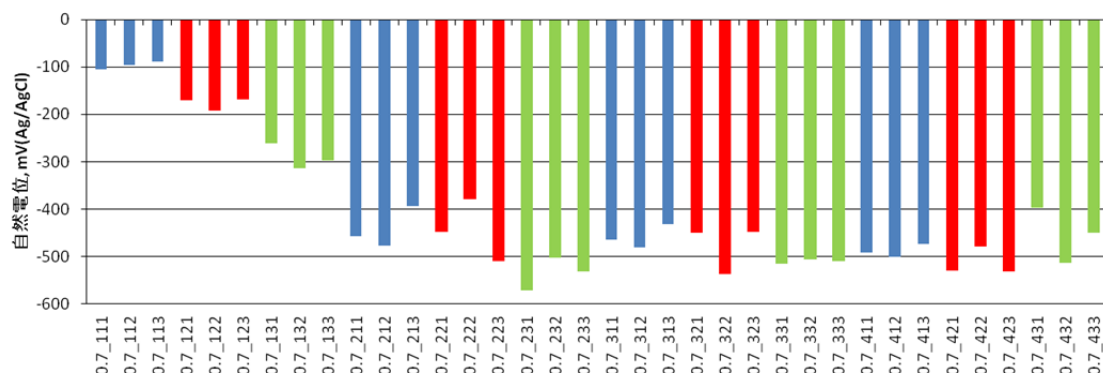


図 3.3.1.6 水セメント比 0.7 初期材令の自然電位

(ただし、青が水練り・水養生、赤が海水練り・海水養生、緑が海水練り・海水養生)

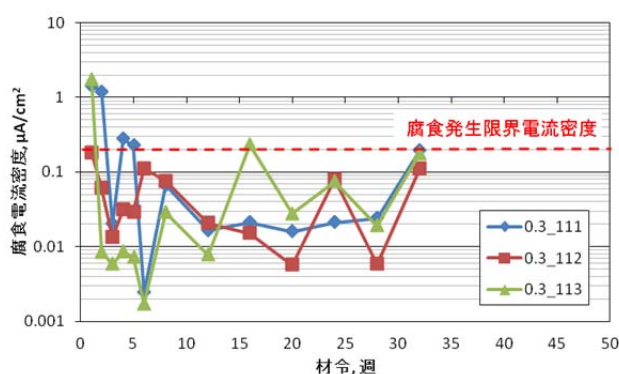
図 3.3.1.5 に水セメント比 0.7 の自然電位の経時変化を示した。この結果から図 3.3.1.6 に示す初期材令における自然電位の関係を作成した。図 3.3.1.6 に示すように、水セメント比 0.7 は水セメント比 0.5 と同様で普通セメントを使用した供試体の初期自然電位は他の配合に比べて明らかに貴側にあることが分かる。これは水セメント比 0.5 の場合と同様であり、普通セメントは高炉セメントに比べて pH が低いことが原因として挙げられる。また、練混ぜ水に海水を使用した供試体の自然電位は卑側にあるため、塩化物の影響が表れていると考えられる。高炉スラグを使用した供試体は、置換率に関わらず同様の自然電位の値を示した。これまで図 3.3.1.1 および図 3.3.1.3 に示した水セメント比 0.3 および 0.5 の供試体は、材令 10 週において次第に自然電位が貴側に回復する傾向にあると前述したが、高炉スラグを 55% 置換した供試体を除く配合に関しては回復がほとんど見られず、“90% の確率で腐食あり”の領域であった。これは、水セメント比 0.7 であることで、鉄筋周囲に存在する水の量および海水練りの場合は塩化物の量が他の水セメント比より多いことが原因と考えられる。また、空隙が他の水セメント比に比べても大きい可能性もあり、酸素の供給が他の配合に比べ大きかったことから自然電位の貴側への回復がないまま腐食が発生する可能性が高い。

以上より、自然電位によって各供試体を評価した結果であり、水セメント比 0.7 を除く 0.3 および 0.5 の供試体に関しては初期の自然電位は腐食領域に存在するが、次第に回復し腐食なしの領域に到達することが分かった。特に高炉スラグを使用した供試体は、初期の自然電位は卑側に存在するため、自然電位の評価では評価時期によっては腐食に対する抵抗性を低く評価する可能性がある。この結果は、大即の研究によると高炉スラグを使用した鉄筋コンクリートの腐食は初期に腐食が発生するが、20 年の長期材令で比較した場合、明らかに普通セメントを使用した場合の方が腐食量は大きくなることを示している。つまり、高炉スラグを用いた配合は初期の腐食発生は早い、その後の腐食速度は遅い事が考えられる。そのため、本研究で得られた初期の自然電位の卑側にある結果は問題とならな

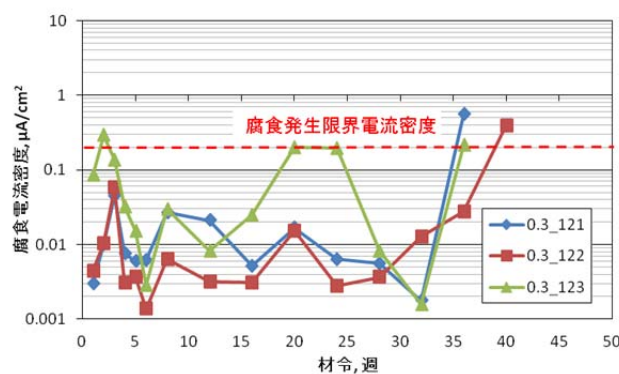
いと考える¹²⁾。また、自然電位による腐食評価は経時変化の定性的な確認は可能となるが、本研究の第四章における寿命予測をする際に、必要となる腐食速度のような定量的な値を算出することが出来ない。そのため、本研究では自然電位は腐食の相対的な関係を明らかにするものとして位置づける。

3.3.2 分極抵抗法を用いた腐食評価の結果

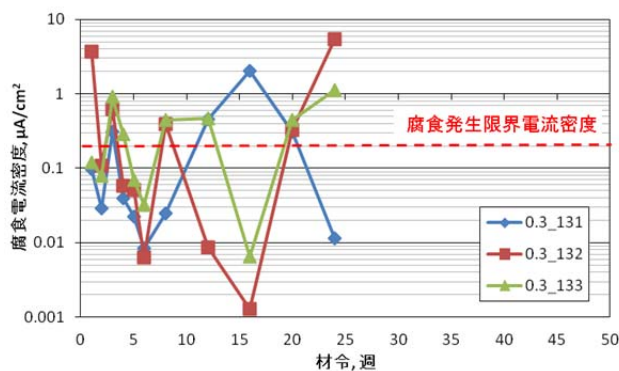
前節では，自然電位の経時変化の結果を用いて普通セメント，高炉セメントを使用した場合における腐食の挙動について明らかにした．本節では，各供試体の分極抵抗の値を腐食電流密度に換算し，腐食電流密度の経時変化を示す．本研究では，この腐食電流密度が表 3.2.2.1 に示した基準の $I_{corr}=0.2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ に到達したタイミングが腐食発生限界電流密度と定義している．第四章においても示したが，腐食の劣化機構は4段階に分けられるが，本節で示す腐食発生限界電流密度に到達するまでの期間は潜伏期であり，潜伏期の腐食速度を明らかにする．以下に，表 2.1.1.2 に示した供試体の腐食電流密度の経時変化の結果を示す．



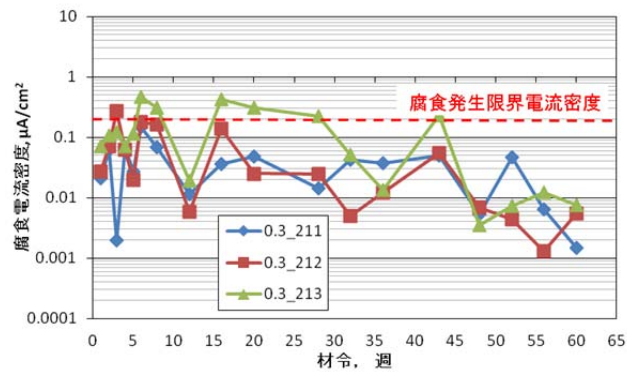
(a) 水セメント比 0.3 普通セメント 水練り・水養生



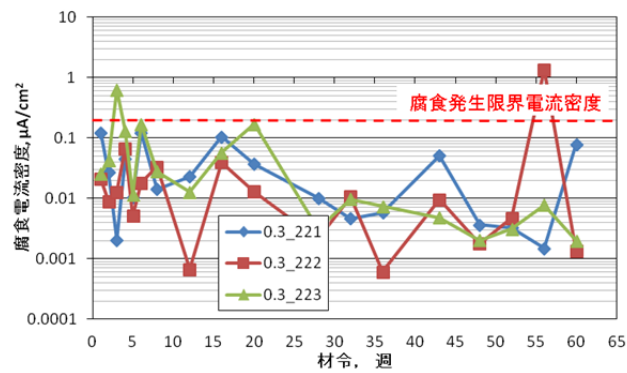
(b) 水セメント比 0.3 普通セメント 水練り・海水養生



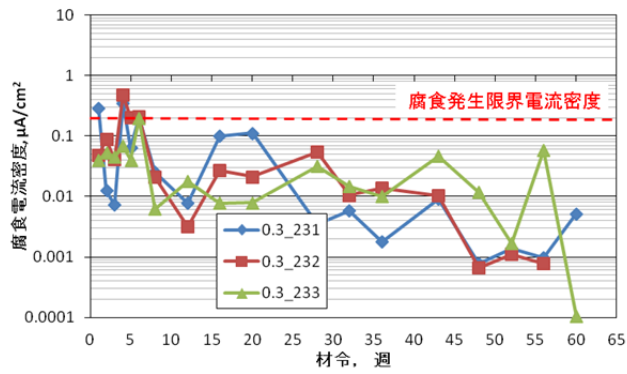
(c) 水セメント比 0.3 普通セメント 海水練り・海水養生



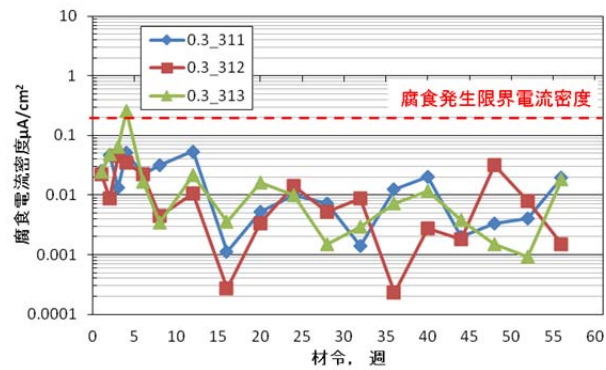
(d) 水セメント比 0.3 BFS40% 水練り・水養生



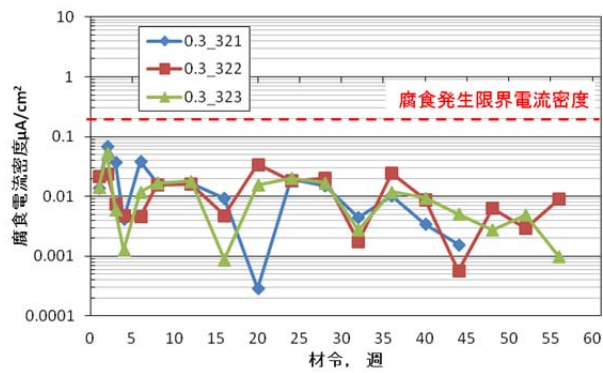
(e) 水セメント比 0.3 BFS40% 水練り・海水養生



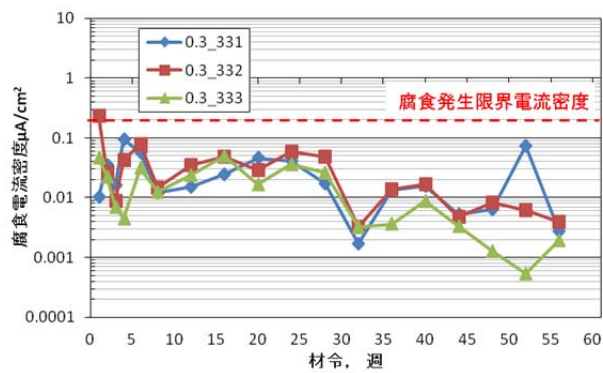
(f) 水セメント比 0.3 BFS40% 海水練り・海水養生



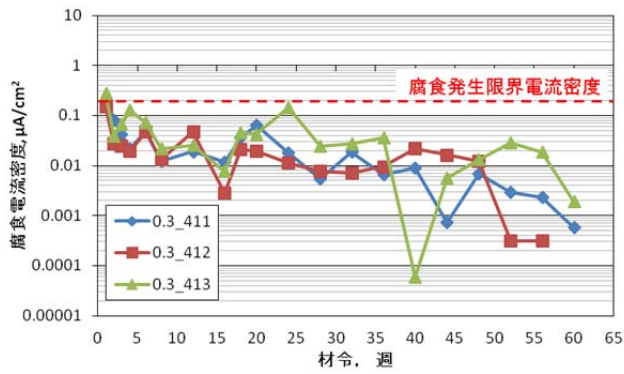
(g) 水セメント比 0.3 BFS55% 水練り・水養生



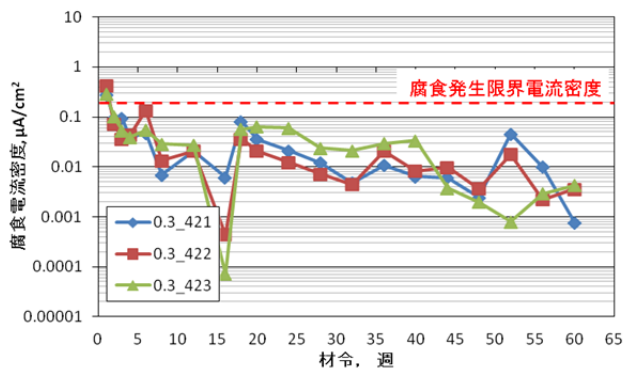
(h) 水セメント比 0.3 BFS55% 水練り・海水養生



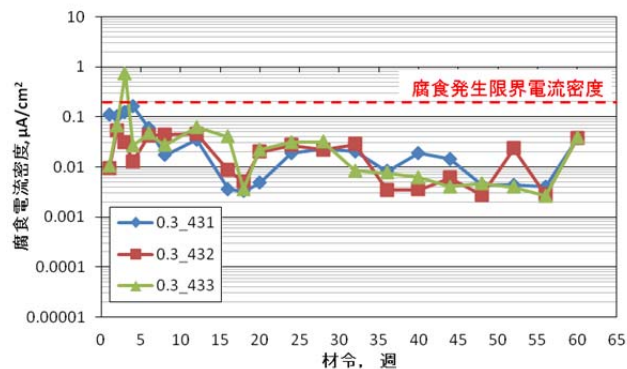
(i) 水セメント比 0.3 BFS55% 海水練り・海水養生



(j) 水セメント比 0.3 BFS70% 水練り・水養生



(k) 水セメント比 0.3 BFS70% 水練り・海水養生



(I) 水セメント比 0.3 BFS70% 水練り・海水養生

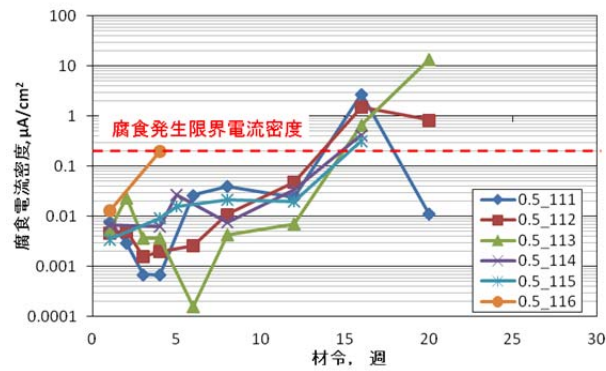
図 3.3.2.1 水セメント比 0.3 腐食電流密度経時変化

図 3.3.2.1 に示した水セメント比 0.3 の供試体の腐食電流密度の経時変化をみると、材令 5 週程度までの結果は腐食電流密度が腐食発生限界電流密度を上回る場合が多い。本研究では、水和反応の影響により腐食発生限界電流密度を上回ること、腐食発生までの期間を短く評価する可能性を避けるため、材令 4 週以降で腐食発生限界電流密度を上回った場合に腐食発生限界に到達したと評価する。

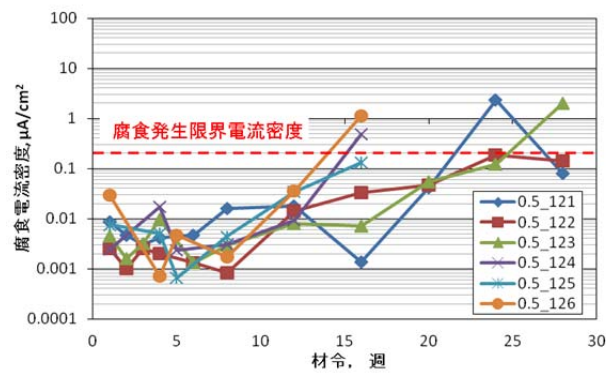
この法則に従うと高炉スラグを 40%、50%および 70%置換した供試体に関しては練混ぜ水や養生水に関わらず材令 60 週を経過しても腐食が発生せず不動態が消失していない状況にあることが分かる（ただし、40%置換した供試体の一部は腐食発生限界電流密度を超えた場合もあった）。一方、普通セメントを使用した配合は供試体の種類によって多少のバラつきはあるが、材令 30 週には全ての練混ぜ水および養生水の場合において腐食発生限界電流密度に到達している。

これらの結果から腐食発生に要する期間は初期に混入する塩化物イオンと拡散係数に依存すると考えられ、特に拡散係数が腐食発生限界電流密度への到達し易さに影響を与えると考えられる。なぜなら、図 2.3.3.1 に示す様に普通セメントの供試体の海水練りにより導入される初期塩化物の固定化能力は高いため、固定化能力のみに注目すると普通セメントを用いた場合が高炉スラグを 55 から 70%置換した場合に比べて高くなると考えられる。しかしながら、図 3.3.2.1 の(a)から(c)の結果を見ると高炉スラグを用いた供試体に比べて半分以下の期間で腐食発生限界電流密度に到達していることが分かる。ここで図 2.3.3.5 に示した拡散係数の結果をみると、普通セメントを使用した場合の拡散係数は水セメント比の違いはあるが図 2.3.3.5 に示すように、高炉スラグを使用した場合に比べて 2 倍から 3 倍程度高いことが腐食発生に到達するまでの期間を短くさせたものと考えられる。したがって、腐食発生限界電流密度に到達するまでの期間は初期に混入した塩化物の影響にも依存するが拡散係数（外来塩分）影響が大きくなる。そのため、特に高炉スラグを 70%置換した供試体は初期の固定化能力が普通セメントの 60%程度であるが、海水練りした場合の拡散係数が普通セメントに比べて 1/7 程度であるため、図 3.3.2.1(I)の結果に示す様に普通セメントに比べて十分長い寿命を持っていると考えられる。

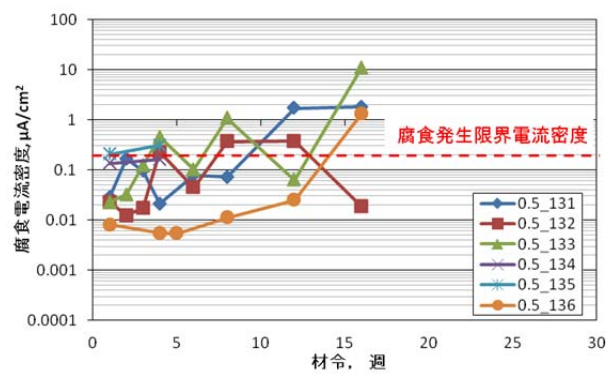
次に水セメント比 0.5 の腐食電流密度の経時変化を示す。



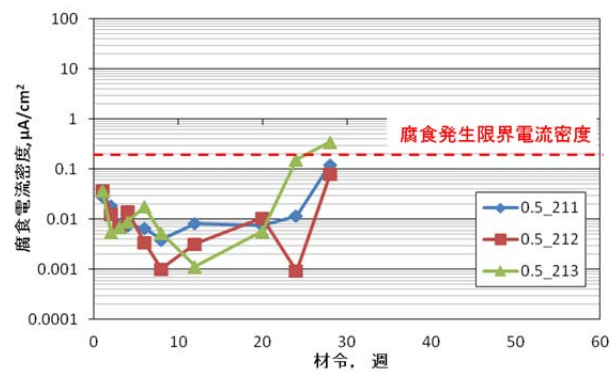
(a) 水セメント比 0.5 普通セメント 水練り・水養生



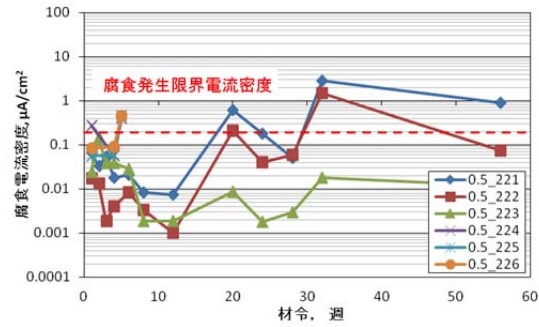
(b) 水セメント比 0.5 普通セメント 水練り・海水養生



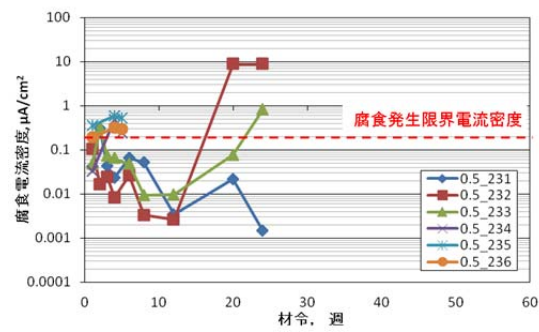
(c) 水セメント比 0.5 普通セメント 海水練り・海水養生



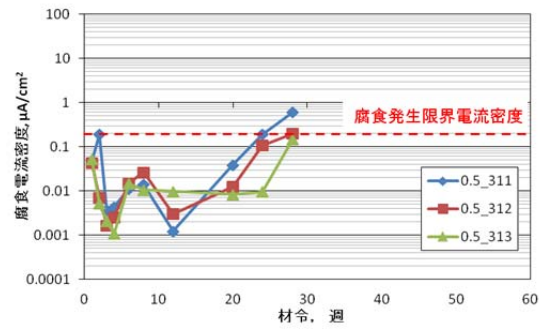
(d) 水セメント比 0.5 BFS40% 水練り・水養生



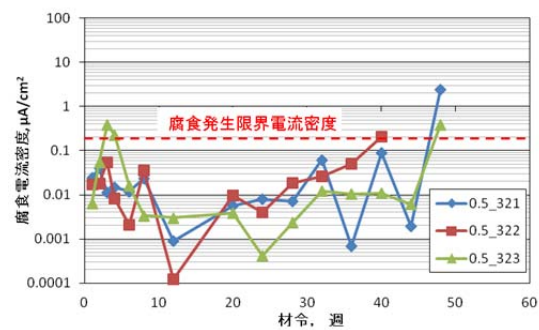
(e) 水セメント比 0.5 BFS40% 水練り・海水養生



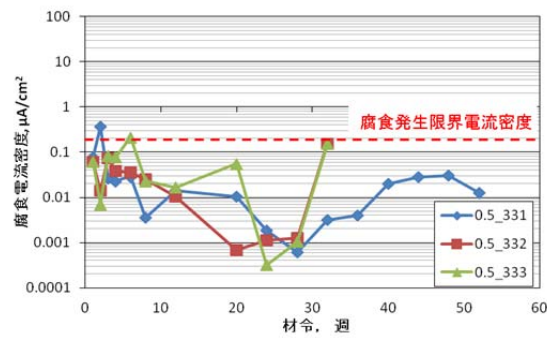
(f) 水セメント比 0.5 BFS40% 水練り・海水養生



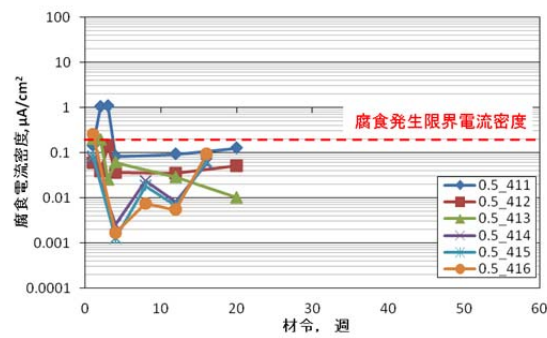
(g) 水セメント比 0.5 BFS55% 水練り・水養生



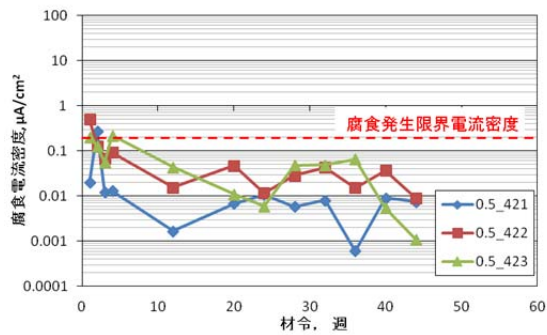
(h) 水セメント比 0.5 BFS55% 水練り・海水養生



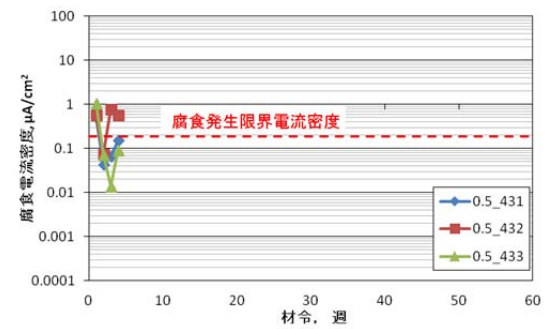
(i) 水セメント比 0.5 BFS55% 海水練り・海水養生



(j) 水セメント比 0.5 BFS70% 水練り・水養生



(k) 水セメント比 0.5 BFS70% 水練り・海水養生



(l) 水セメント比 0.5 BFS70% 海水練り・海水養生

図 3.3.2.2 水セメント比 0.5 腐食電流密度経時変化

図 3.3.2.2 に示した水セメント 0.5 の腐食電流密度経時変化によると、同じ配合の供試体によっても腐食発生限界電流密度に到達するまでの期間は異なる事が分かる。腐食発生限界に到達するまでの期間を図 3.3.2.3 に示す。また、図 3.3.2.3 に示すように腐食発生限界まで到達しなかった供試体に関しては現在も継続して検討を行っている。

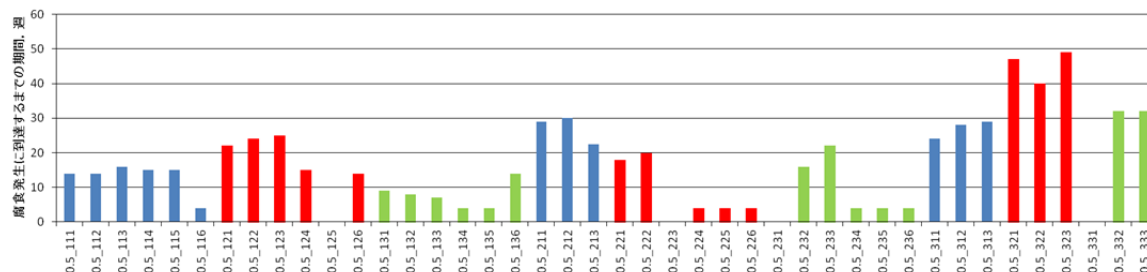


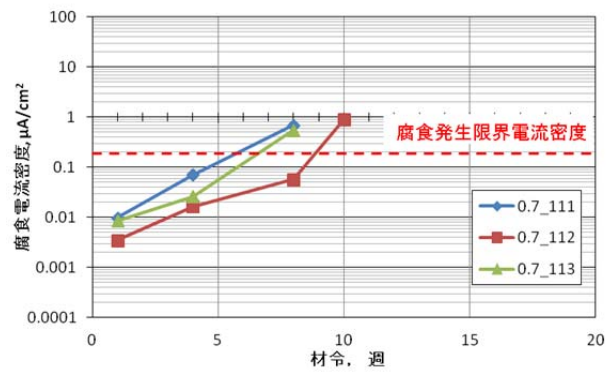
図 3.3.2.3 腐食発生限界に到達するまでの期間

(ただし、青は水練り・水養生、赤は水練り・海水養生、緑は海水練り・海水養生とし、データの無いものは腐食発生限界に現状で到達していない。また、高炉スラグ 70%置換の供試体は、いずれも腐食発生限界に到達しなかったため記載していない。)

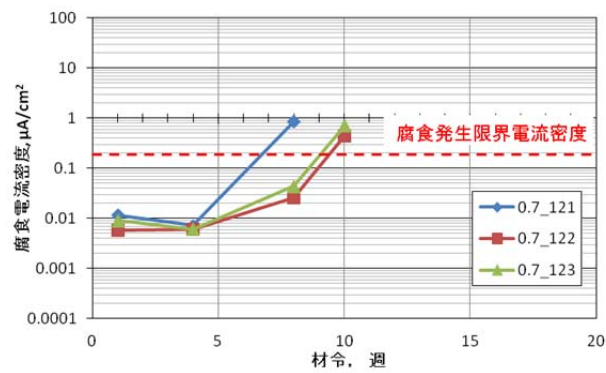
図 3.3.2.3 から分かるように、海水を使用した供試体の腐食発生限界に到達するまでの期間が高炉スラグを 55%置換した場合を除いて水練りに比べておおよそ半分程度になっていることが分かる。

一方、海水を使用した場合でも高炉スラグを 55%置換した場合に関しては、水練りよりもむしろ期間が長くなっていることが分かる。この理由は、拡散係数によって説明することが出来る。高炉スラグの海水練りの拡散係数は図 2.3.3.5 に示すように水練りの拡散係数の約 1/2 である。拡散係数が海水練りの方が小さいことによって、海水練りの初期の練混ぜにより混入する内在塩化物から腐食発生限界に到達するまでの期間よりも、内在塩化物が存在しない水練りの外来塩化物による影響で腐食発生限界に到達するまでの期間が短かったと考えられる。高炉スラグを 70%置換した供試体に関しては腐食発生限界に到達するまで腐食電流密度の経時変化を計測することは出来なかったが、水練りと海水練りの固定化能力および拡散係数を比較した結果から同程度もしくは、それ以上の期間を持つ可能性が高い。

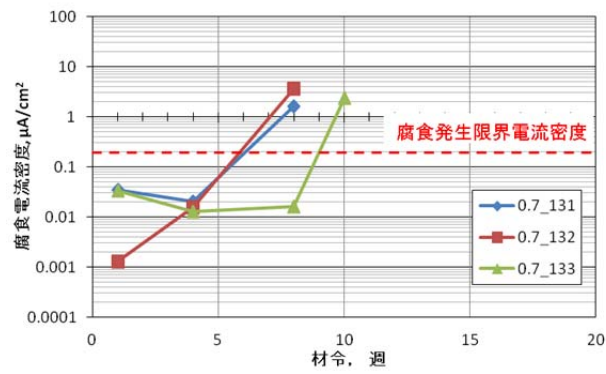
次に水セメント比 0.7 の腐食電流密度の経時変化の結果について示す。



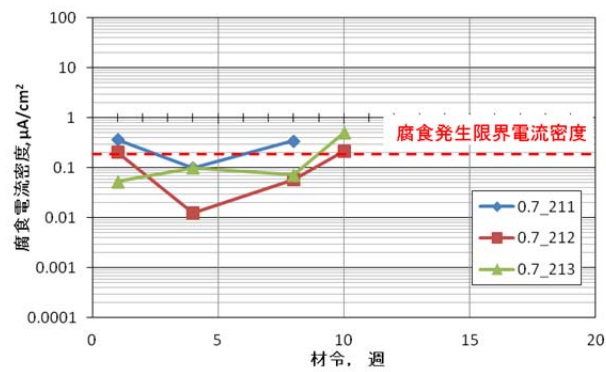
(a) 水セメント比 0.7 普通セメント 水練り・水養生



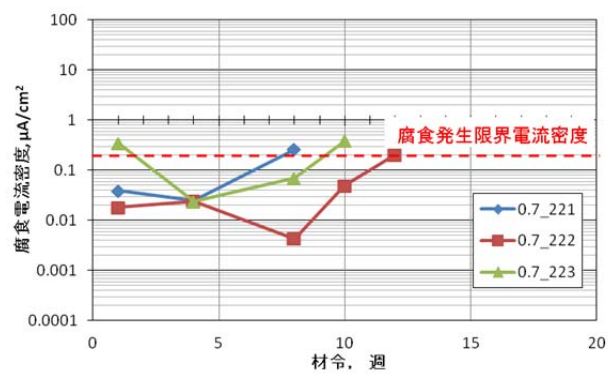
(b) 水セメント比 0.7 普通セメント 水練り・海水養生



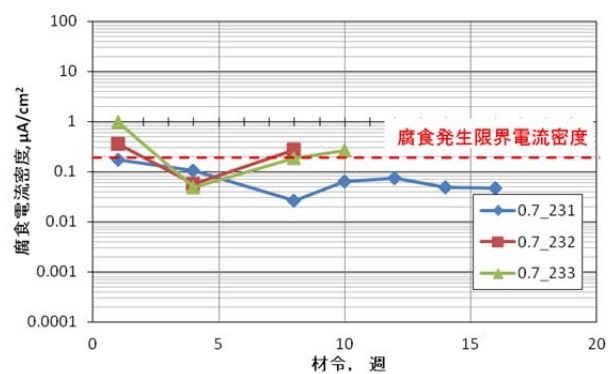
(c) 水セメント比 0.7 普通セメント 海水練り・海水養生



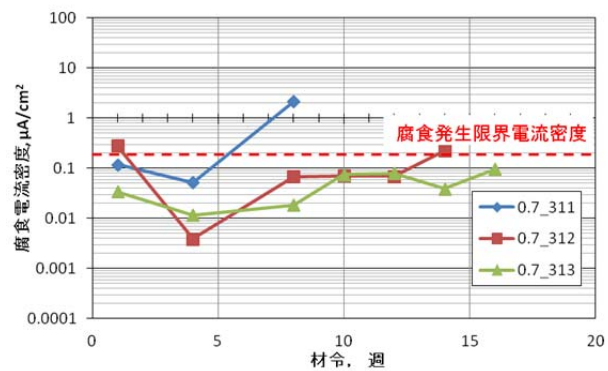
(d) 水セメント比 0.7 BFS40% 水練り・水養生



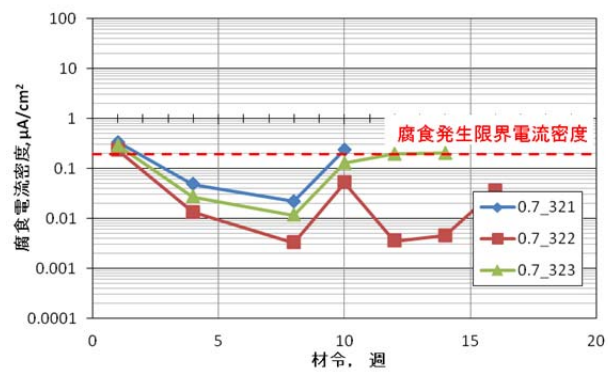
(e) 水セメント比 0.7 BFS40% 水練り・海水養生



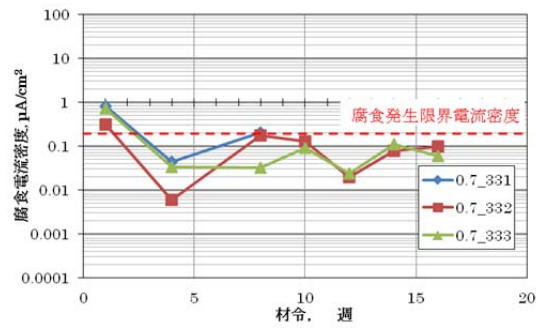
(f) 水セメント比 0.7 BFS40% 海水練り・海水養生



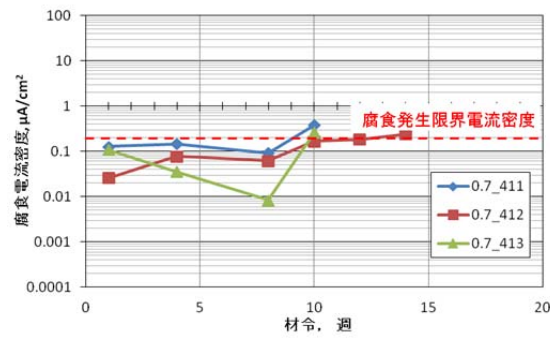
(g) 水セメント比 0.7 BFS55% 水練り・水養生



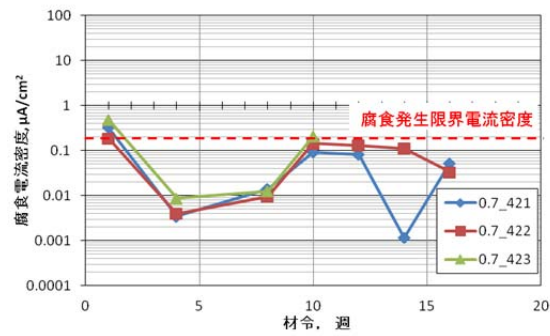
(h) 水セメント比 0.7 BFS55% 水練り・海水養生



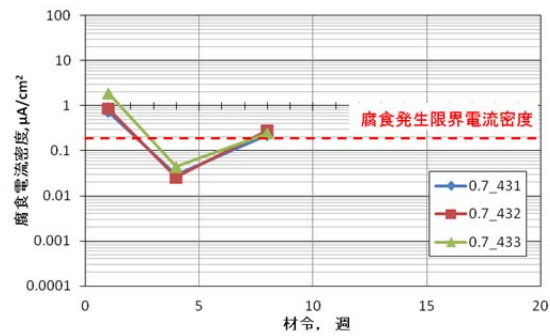
(i) 水セメント比 0.7 BFS55% 海水練り・海水養生



(j) 水セメント比 0.7 BFS70% 水練り・水養生



(k) 水セメント比 0.7 BFS70% 水練り・海水養生



(l) 水セメント比 0.7 BFS70% 水練り・海水養生

図 3.3.2.4 水セメント比 0.7 腐食電流密度経時変化

図 3.3.2.4 に示した腐食電流密度経時変化の結果から、各供試体が腐食発生限界電流密度に到達するまでの期間を図 3.3.2.5 に示した。

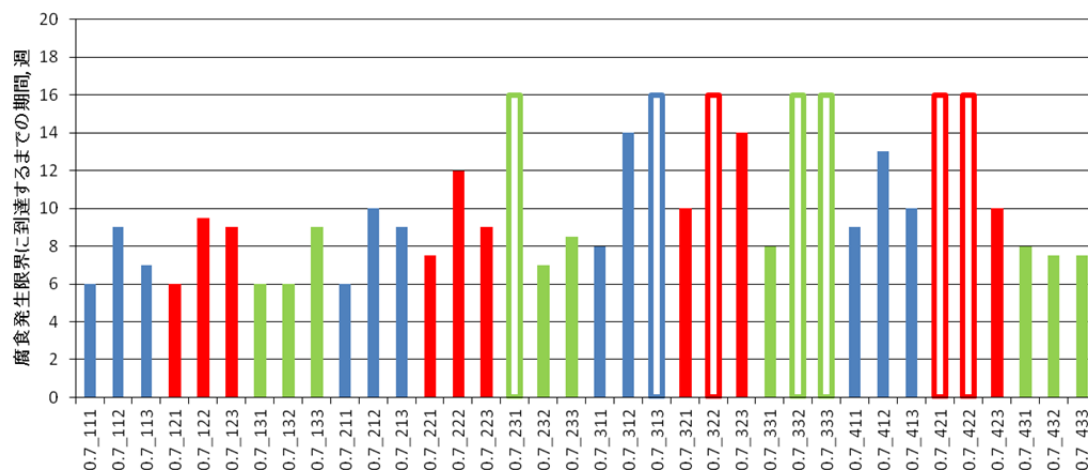


図 3.3.2.5 水セメント比 0.7 腐食発生限界に到達するまでの期間

(ただし、青は水練り・水養生、赤は水練り・海水養生、緑は海水練り・海水養生とし、白抜きのものは腐食発生限界に現状で到達していない供試体の材令を示す。)

図 3.3.2.5 に示すように、高炉スラグ 55%置換した供試体が練混ぜや養生水の条件に関わらず腐食発生限界に到達するまでの期間が普通セメントの水練りの結果に比べて約 2 倍であることが分かる。この結果は高炉スラグを使用した場合における拡散係数の影響や酸素透過の影響により腐食速度が低下したことで、腐食発生に到達するまでの期間が長くなっていることを示している。本結果からも高炉スラグを使用した場合、特に高炉スラグを 55%置換した場合は海水を練混ぜ水として用いた場合でも十分に耐久性を有する可能性が高い。

以上より、水セメント比 0.3, 0.5 および 0.7 の腐食電流密度の経時変化から、水セメント比を低下させた場合（水セメント比 0.3）および高炉スラグを 55%置換した場合に十分な耐久性を示すことが分かった。また、本節で示した分極抵抗法から決定した腐食発生限界に到達した供試体を用いて第 3.3.6 節にて腐食発生限界塩化物イオン濃度の決定を行う。その結果から、第 4 章において潜伏期の寿命予測を行う。

3.3.3 不動態グレイド判定を用いた腐食評価結果

3.3.1 および 3.3.2 節において、練混ぜ水に海水を使用した場合の各セメント種の自然電位および腐食電流密度の経時変化から、鋼材の腐食挙動を明らかにした。また、同時に高炉スラグを 55%置換した供試体を海水練りした供試体に、海水を練混ぜ水として使用出来る可能性が高いことを示した。本節では、3.3.2 節において腐食発生限界に到達した供試体の不動態グレイド判定を行った結果を示す。実験手順は 3.2.3 節において示した通りである。以下に、評価を行った結果を示す。

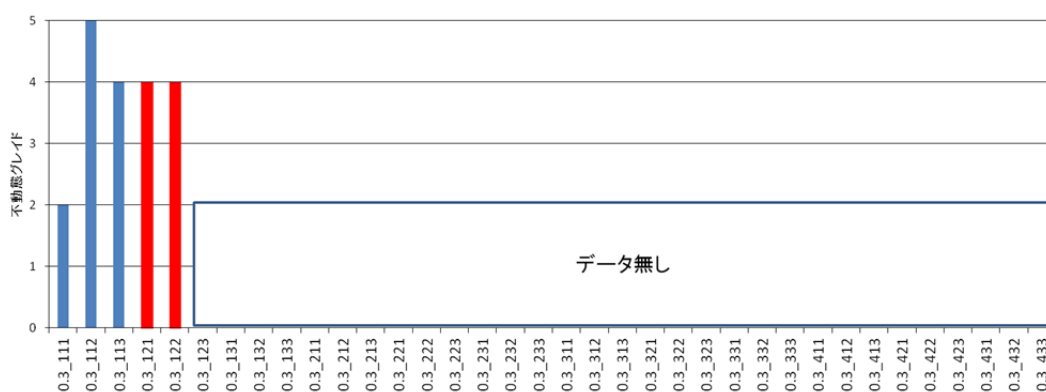


図 3.3.3.1 水セメント比 0.3 腐食発生限界に到達した供試体の不動態グレイド

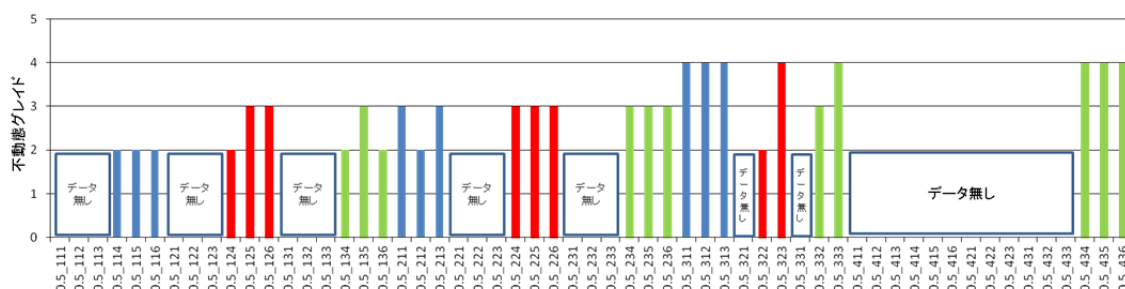


図 3.3.3.2 水セメント比 0.5 腐食発生限界に到達した供試体の不動態グレイド

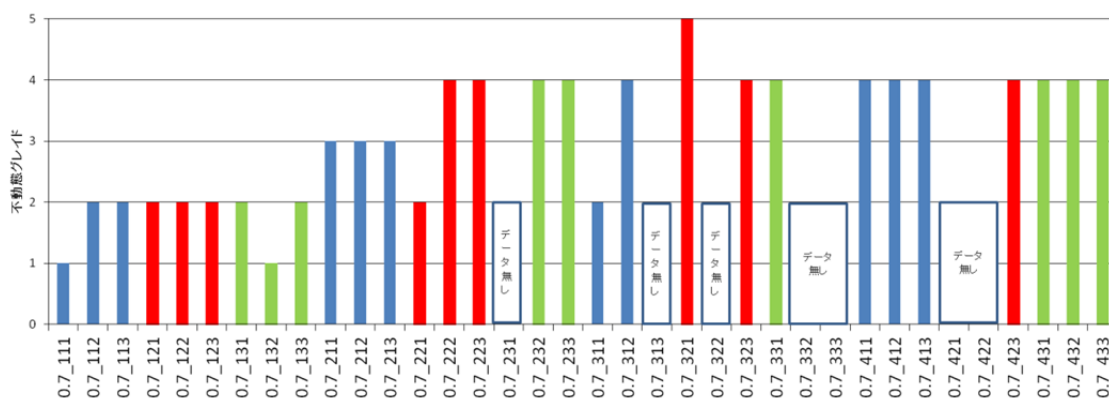


図 3.3.3.3 水セメント比 0.7 腐食発生限界に到達した供試体の不動態グレイド

(ただし、青は水練り・水養生、赤は水練り・海水養生、緑は海水練り・海水養生とした.)

図 3.3.3.1 から図 3.3.3.3 に腐食発生限界に到達した供試体の不動態グレイド判定を行った結果を示した。ここで各供試体の不動態グレイドとその不動態グレイドを評価した際の腐食電流密度（図 3.3.3.4）との関係について示す。

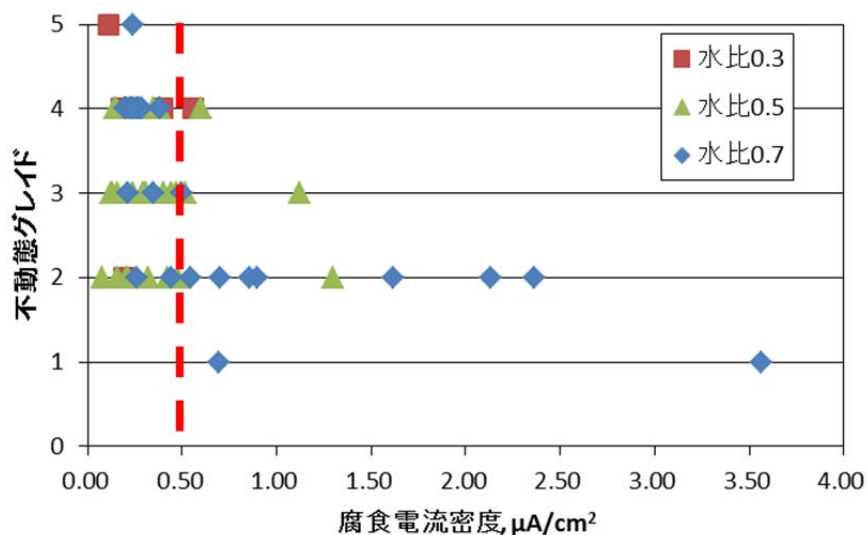


図 3.3.3.4 不動態グレイドと腐食電流密度の関係

図 3.3.3.4 に示すように、腐食電流密度の増加と共に不動態グレイドが低下することが確認できる。また、腐食電流密度を $0.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上になると不動態グレイドはほとんどの場合で 2 以下になることが分かる。したがって、腐食電流密度が $0.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上となると不動態が急激に消失し、腐食が急激に進行するリスクが高まる可能性が高いことがわかる。

3.3.4 鉄筋周囲の付着塩化物，腐食減肉量，腐食発錆面積

本節では，図 3.2.4.1 に示した腐食発生限界評価手順の不動態グレイドを評価し終えた後の過程の鉄筋周囲の付着塩化物，腐食発錆量，腐食面積率の結果を示す。

表 3.3.4.1 から表 3.3.4.3 に各供試体(表 2.1.1.2)の，それぞれの結果について示した。
なお，データを取得していない供試体は空欄とした。

表 3.3.4.1 水比 0.3：各供試体の鉄筋周囲付着塩化物，腐食減肉量，腐食発生面積

供試体呼び記号	曝露期間, 週	酸素透過量, mol/s/cm ²	腐食電流密度, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	不動態グレイド	付着塩化物, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	腐食面積率, %	減肉量, g	腐食速度, mg/week
0.3 111	32	1.08E-11	0.19	2	5.19	1.4	0.53	16.6
0.3 112	32	7.22E-14	0.11	5	3.36	4.8	0.42	13.1
0.3 113	32	8.04E-12	0.18	4	6.86	3.5	0.37	11.6
0.3 121	40	9.21E-14	0.56	4	18.28	4.6	0.42	10.5
0.3 122	40	7.68E-12	0.39	4	16.12	7.2	0.25	6.3
0.3 123	40	2.60E-13	0.21		13.1	18.9	0.4	10
0.3 131								
0.3 132								
0.3 133								
0.3 211								
0.3 212								
0.3 213								
0.3 221								
0.3 222								
0.3 223								
0.3 231								
0.3 232								
0.3 233								
0.3 311								
0.3 312								
0.3 313								
0.3 321								
0.3 322								
0.3 323								
0.3 331								
0.3 332								
0.3 333								
0.3 411								
0.3 412								
0.3 413								
0.3 421								
0.3 422								
0.3 423								
0.3 431								
0.3 432								
0.3 433								

表 3.3.4.2 水比 0.5 : 各供試体の鉄筋周囲付着塩化物, 腐食減肉量, 腐食発生面積

供試体呼び記号	曝露期間, 週	酸素透過量, mol/s/cm ²	腐食電流密度, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	不動態グレイド	付着塩化物, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	腐食面積率, %	減肉量, g	腐食速度, mg/week
0.5 111	14							
0.5 112	14							
0.5 113	16							
0.5 114	15	3.04E-11	0.42	2	6.6	2.2	0.09	6
0.5 115	15	2.62E-11	0.32	2	10	2	0.15	10
0.5 116	4	6.15E-11	0.20	2	3.4	2.7	0.03	7.5
0.5 121	22							
0.5 122	24							
0.5 123	25							
0.5 124	15	2.41E-11	0.48	2	14.1	5	0.1	6.7
0.5 125	18	1.75E-11	0.13	3	9	1.1	0.07	3.9
0.5 126	14	2.44E-11	1.12	3	39.6	19.9	0.19	13.6
0.5 131	9							
0.5 132	8							
0.5 133	7							
0.5 134	4	3.59E-11	0.16	2	4.8	5.7	0.06	15
0.5 135	4	3.77E-11	0.31	3	2.4	3.9	0.07	17.5
0.5 136	14	3.03E-11	1.30	2	44.9	8.8	0.07	5
0.5 211	29	7.10E-12	0.12	3	4.9	8.7	0.11	3.8
0.5 212	30	9.58E-12	0.08	2	6.1	7	0.15	5
0.5 213	23	1.06E-11	0.35	3	9.7	18.2	0.21	9.3
0.5 221	18							
0.5 222	20							
0.5 223								
0.5 224	4	1.45E-11	0.40	3	3.1	0.2	0.02	5
0.5 225	4	1.28E-11	0.47	3		0.9	0.04	10
0.5 226	4	1.28E-11	0.45	3	1.7	3	0.05	12.5
0.5 231								
0.5 232	16							
0.5 233	22							
0.5 234	4	7.73E-12	0.24	3	4.8	3.1	0.08	20
0.5 235	4	5.27E-12	0.52	3	4.1	1.1	0.12	30
0.5 236	4	5.24E-12	0.30	3	2.4	2.2	0.18	45
0.5 311	24	8.96E-12	0.60	4	9.7	21.5	0.21	8.8
0.5 312	28	6.54E-12	0.20	4	6.8	11.1	0.1	3.6
0.5 313	29	5.18E-12	0.15	4	3.1	6.5	0.63	21.7
0.5 321	47	2.03E-11	2.393		35.9	36.9	0.29	6.2
0.5 322	40	9.55E-12	0.211	2	2.4	13.5	0.17	4.2
0.5 323	49	4.13E-12	0.379	4	1.6	10.2	0.09	1.8
0.5 331								
0.5 332	32	9.84E-14	0.156	3	4.2	8.7	0.47	14.7
0.5 333	32	8.14E-12	0.151	4	3.1	14.2	0.51	15.9
0.5 411								
0.5 412								
0.5 413								
0.5 414								
0.5 415								
0.5 416								
0.5 421								
0.5 422								
0.5 423								
0.5 431								
0.5 432								
0.5 433								
0.5 434	8	2.74E-12	0.264	4	6.6	0	0.06	7.5
0.5 435	8	2.53E-12	0.234	4	5.9	0	0.04	5
0.5 436	8	2.85E-12	0.346	4	4.9	0	0.07	8.8

表 3.3.4.3 水比 0.7：各供試体の鉄筋周囲付着塩化物，腐食減肉量，腐食発生面積

供試体呼び記号	曝露期間, 週	酸素透過量, mol/s/cm ²	腐食電流密度, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	不動態グレイド	付着塩化物, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	腐食面積率, %	減肉量, g	腐食速度, mg/week
0.7 111	6	4.52E-11	0.70	1	23.4	10.2	0.15	25
0.7 112	9	3.69E-11	0.90	2	18.6	3.4	0.14	15.6
0.7 113	7	1.99E-11	0.55	2	3.2	1.2	0.09	12.9
0.7 121	6	2.75E-11	0.85	2	7.3	5.4	0.13	21.7
0.7 122	10	2.10E-11	0.44	2	9	4.9	0.07	7.4
0.7 123	9	3.19E-11	0.70	2	26.4	14.9	0.18	20
0.7 131	6	3.56E-11	1.62	2	17.8	4.1	0.13	21.7
0.7 132	6	4.52E-11	3.56	1	24.6	5.6	0.13	21.7
0.7 133	9	3.26E-11	2.36	2	35.7	13	0.11	12.2
0.7 211	6	1.34E-11	0.35	3		1.7	0.02	3.3
0.7 212	10	1.24E-11	0.21	3	6.1	0.3	0.01	1
0.7 213	9	8.39E-12	0.50	3	3	11.2	0.08	8.9
0.7 221	8	4.75E-12	0.26	2		0.6	0.02	2.7
0.7 222	12	1.02E-11	0.20	4				
0.7 223	9	1.09E-11	0.38	4	3.3	0.1	0.03	3.3
0.7 231	16		0.03					
0.7 232	7	6.46E-12	0.27	4	5.6	4	0.02	2.9
0.7 233	9	8.96E-12	0.26	4	13.1	2.2	0.07	8.2
0.7 311	8	1.63E-11	2.13	2	12.9	10.4	0.11	13.7
0.7 312	14	8.07E-12	0.22	4	6.7	3.1	0.03	2.1
0.7 313	16							
0.7 321	10	8.11E-12	0.24	5	2.2	0.4	0.05	5
0.7 322	16							
0.7 323	14	2.22E-13	0.20	4				
0.7 331	8	4.94E-12	0.20	4	4.1	0	0.05	6.3
0.7 332	16							
0.7 333	16							
0.7 411	9	6.08E-12	0.39	4	3.3	0.8	0.1	11.1
0.7 412	13	5.78E-12	0.24	4	4.1	2	0.03	2.3
0.7 413	10	7.21E-12	0.26	4	7	6.6	0.08	8
0.7 421	16							
0.7 422	16							
0.7 423	10	4.73E-12	0.21	4	3.6	0.4	0.03	3
0.7 431	8	8.46E-12	0.22	4	4.2	0.4	0.03	3.7
0.7 432	8	4.65E-12	0.28	4	4.9	0.4	0.08	10.7
0.7 433	8	5.08E-12	0.24	4	5.6	0.9	0.03	4

表 3.3.4.1 から表 3.3.4.3 に示した結果を用いて，3.3.2 節に示した腐食電流密度や 3.3.3 節の不動態グレイド判定，2.5.3 節に示した酸素透過性，および腐食面積率（腐食発生限界に到達した供試体の鉄筋表面に発生した腐食），減肉量（打設時の鉄筋と曝露終了後の鉄筋の重さ変化）の関係性について検討を行う．とくに，これらの項目で関係性が高かった項目は，腐食電流密度と付着塩化物および酸素透過性であった．これらの関係を水セメント比別で以下に示した．

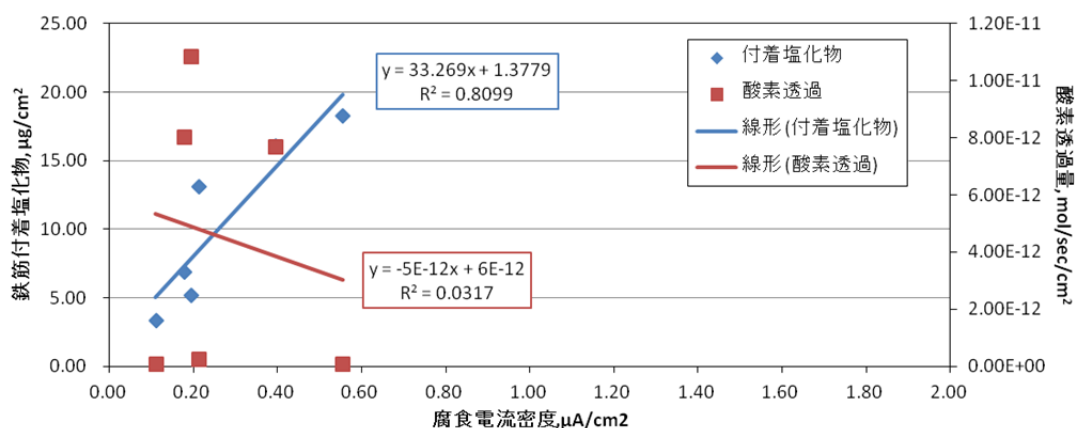


図 3.3.4.1 水セメント比 0.3 付着塩化物と腐食電流密度および酸素透過量の関係

図 3.3.4.1 の結果からわかるように，水セメント比 0.3 の場合は鉄筋に付着した塩化物と腐食速度には高い相関性があることが分かる，一方で酸素透過性との間に相関関係はない可能性が高い．

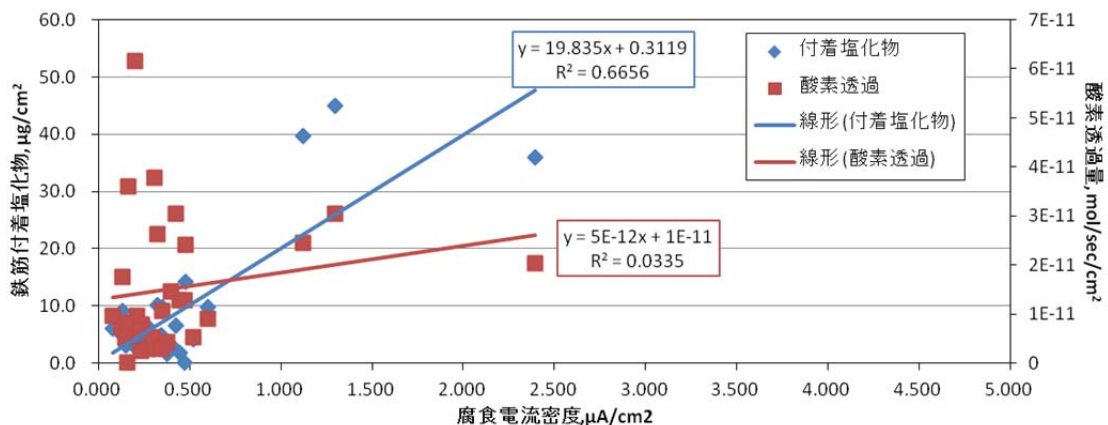


図 3.3.4.2 水セメント比 0.5 付着塩化物と腐食電流密度および酸素透過量の関係

水セメント比 0.5 の場合に関しても、水セメント比 0.3 の場合と同様に腐食速度と鉄筋に付着した塩化物との間に高い相関性があることが分かる。

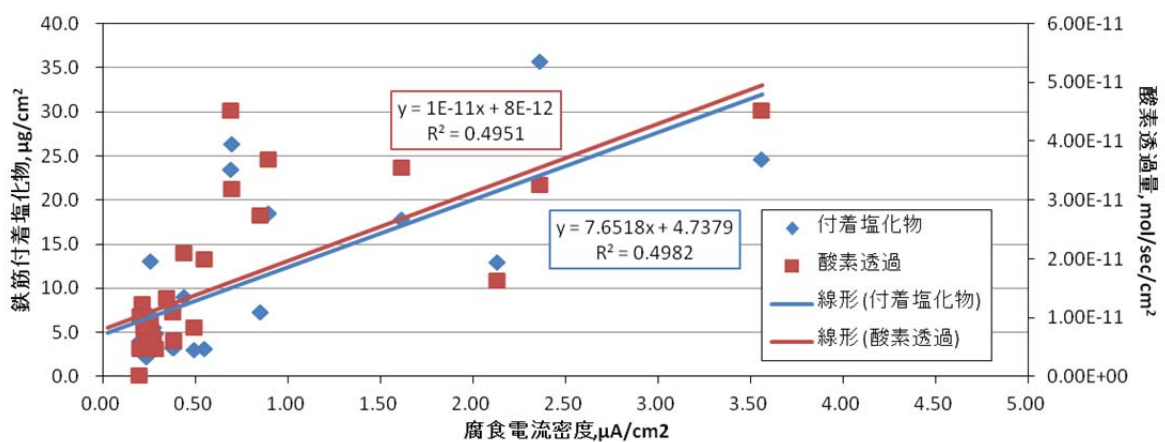


図 3.3.4.3 水セメント比 0.7 付着塩化物と腐食電流密度および酸素透過量の関係

図 3.3.4.3 に示した結果をみると、水セメント比 0.7 の場合は 0.3 および 0.5 の場合と比較して付着塩化物と腐食電流密度の相関性が低下する一方で、腐食電流密度と酸素透過量の相関性が高くなっていることが分かる。

以上の図 3.3.4.1 から図 3.3.4.3 に示した結果から、水セメント比が小さい配合の鉄筋周囲に存在する塩化物が少ない条件では腐食は塩化物に依存するが、水セメント比が上昇するにつれて塩化物量があるしきい値以上となると塩化物が腐食に与える影響は比例関係でなくなる。つまり、一定量の塩化物以上となると、塩化物以外の要因である酸素や水の供給が腐食に影響を及ぼすと考えられる。この関係性を図 3.3.4.4 に示した。

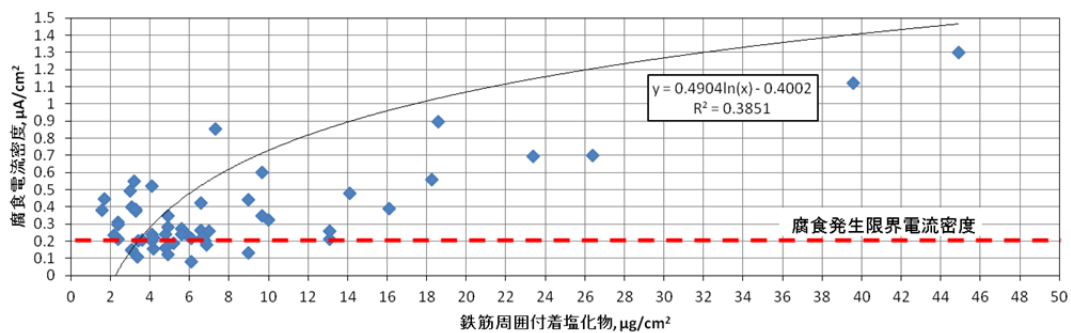


図 3.3.4.4 腐食電流密度と鉄筋付着塩化物の関係

図 3.3.4.4 に、全ての供試体の腐食電流密度と鉄筋付着塩化物の関係を示した。図 3.3.4.4 に示すように、腐食電流密度は次第に鉄筋周囲に付着した塩化物の増大につれて増大しなくなる様子が確認出来る。つまり、塩化物による腐食の影響は次第になくなり、一定の塩化物以上では他の要因が腐食に影響を及ぼすと考えられる。

3.3.5 鋼材の腐食発生限界塩化物イオン濃度

前節までに、海水を練混ぜ水として使用した供試体の腐食挙動および様々な物性値を水セメント比やセメントの種類の影響から検討を行った。本節では、これまでの検討を総括し、各配合の腐食発生限界塩化物イオン濃度の決定を行う。ここで決定した値を用いて第4章において海水練り鉄筋コンクリートの寿命予測を行う。

実験方法は3.2.4節に示した方法に従い、腐食発生限界塩化物イオン濃度の決定を行った。その結果を以下に示す。

表 3.3.5.1 可溶性塩分分析結果

水比	置換率%	練混ぜ・養生水	供試体呼び記号	かぶり(10gモルタル粉体)	鉄筋位置(10gモルタル粉体)
0.5	0(OPC)	水	0.5_114	0.045	0.025
			0.5_115	0.043	0.023
			0.5_116	0.016	0.003
		海水	0.5_134	0.054	0.010
			0.5_135	0.038	0.006
			0.5_136	0.070	0.039
	40%	水	0.5_211	0.052	0.015
			0.5_212	0.039	0.004
			0.5_213	0.038	0.004
		海水	0.5_234	0.035	0.007
			0.5_235	0.036	0.006
			0.5_236	0.032	0.008
	55	水	0.5_311	0.057	0.006
			0.5_312	0.049	0.004
			0.5_313	0.065	0.006
		海水	0.5_332	0.041	0.011
			0.5_333	0.056	0.019
0.7	0(OPC)	水	0.7_111	0.051	0.046
			0.7_112	0.056	0.051
			0.7_113	0.037	0.018
		海水	0.7_131	0.060	0.045
			0.7_132	0.106	0.079
			0.7_133	0.090	0.086
	40	水	0.7_211	0.037	0.008
			0.7_212	0.069	0.006
			0.7_213	0.066	0.004
		海水	0.7_232	0.053	0.018
			0.7_233	0.056	0.020
	55	水	0.7_311	0.046	0.004
			0.7_312	0.043	0.004
		海水	0.7_331	0.037	0.031
	70	水	0.7_411	0.064	0.003
			0.7_412	0.044	0.003
			0.7_413	0.061	0.002
		海水	0.7_431	0.045	0.031
			0.7_432	0.043	0.029
			0.7_433	0.055	0.038

表 3.3.5.1 に 3.3.1 節に示した各配合の供試体の腐食電流密度が腐食発生限界を超えた場合の、モルタル供試体のかぶり部分と鉄筋が埋設されていた部分の可溶性塩分の分析を行った結果を示した。ここで示した可溶性塩分は 2.2.2 節で示した可溶性塩分分析用の粉体 10g 辺りに含まれる可溶性塩分の結果を示している。このモルタルの粉体 10g 辺りの可溶性塩分を各配合のコンクリート 1m³あたりに換算した結果を表 3.3.5.2 に示した。ここでモルタルの可溶性塩分をコンクリートに換算するために表 2.1.1.1 に示したコンクリートの示

方配合を基準に、モルタルに含まれていない粗骨材と細骨材を考慮した。

表 3.3.5.2 10g 辺りのモルタルに含まれる可溶性塩分をコンクリート 1m³あたりに換算した結果

水比	置換率, %	練混ぜ・養生水	供試体呼び記号	かぶり位置, kg/m ³	鉄筋位置, kg/m ³	曝露期間, 週
0.5	0(OPC)	水	0.5_114	5.6	3.1	16
			0.5_115	5.4	2.9	16
			0.5_116	2.0	0.4	4
		海水	0.5_134	6.8	1.3	4
			0.5_135	4.8	0.8	4
			0.5_136	8.8	4.9	16
	40%	水	0.5_211	6.6	1.8	28
			0.5_212	4.9	0.5	28
			0.5_213	4.7	0.5	28
		海水	0.5_234	4.4	0.9	5
			0.5_235	4.5	0.7	5
			0.5_236	4.0	1.0	5
	55	水	0.5_311	7.2	0.7	28
			0.5_312	6.2	0.5	28
			0.5_313	8.2	0.7	28
		海水	0.5_332	5.2	1.4	32
			0.5_333	7.0	2.3	32
0.7	0(OPC)	水	0.7_111	5.2	4.6	8
			0.7_112	5.7	5.1	10
			0.7_113	3.7	1.8	8
		海水	0.7_131	6.1	4.6	8
			0.7_132	10.7	8.0	8
			0.7_133	9.2	8.7	10
	40	水	0.7_211	3.8	0.8	8
			0.7_212	7.1	0.6	10
			0.7_213	6.7	0.4	10
		海水	0.7_232	5.5	1.9	8
			0.7_233	5.7	2.1	10
			0.7_311	4.7	0.4	8
	55	水	0.7_312	4.3	0.4	14
		海水	0.7_331	3.8	3.2	8
	70	水	0.7_411	6.6	0.3	10
			0.7_412	4.5	0.3	14
			0.7_413	6.2	0.2	10
		海水	0.7_431	4.6	3.2	8
			0.7_432	4.4	3.0	8
			0.7_433	5.6	3.9	8

ここで示した各配合のコンクリート 1m³あたりの可溶性塩分を 2.4.3.1 節に示した拡散係数を算出する際に用いた全塩分と可溶性塩分の関係を定式化した結果（表 3.3.5.3）から全塩分に換算した。

表 3.3.5.3 各配合の可溶性塩分から全塩分の換算する式（x は可溶性塩分， y は全塩分）

0.5	OPC	$y = 0.7607\ln(x) + 1.8988$
	B40	$y = 1.0011\ln(x) + 1.8374$
	B55	$y = 1.0453\ln(x) + 0.9884$
0.7	OPC	$y = 0.7373\ln(x) + 1.0576$
	B40	$y = 0.7425\ln(x) + 1.0601$
	B55	$y = 0.5959\ln(x) + 0.652$
	B70	$y = 0.373\ln(x) + 0.3018$

表 3.3.5.3 に示した換算式の x に表 3.3.5.2 に示した可溶性塩分の値を代入すると，各配合の固定化能力を考慮した全塩分が算出することができる．表 3.3.5.2 に示した可溶性塩化物を表 3.3.5.3 に示した換算式を用いて全塩分に換算した結果を表 3.3.5.4 に示す．

表 3.3.5.4 モルタルかぶり位置および鉄筋位置の全塩化物

水比	置換率, %	練混ぜ・養生水	供試体呼び記号	かぶり, kg/m ³	鉄筋位置, kg/m ³	曝露期間, 週
0.5	0(OPC)	水	0.5_114	8.8	5.9	16
			0.5_115	8.6	5.6	16
			0.5_116	4.5	1.7	4
		海水	0.5_134	10.1	3.4	4
			0.5_135	7.9	2.5	4
			0.5_136	12.4	8.0	16
	40%	水	0.5_211	10.3	4.3	28
			0.5_212	8.3	1.7	28
			0.5_213	8.1	1.6	28
		海水	0.5_234	7.7	2.6	5
			0.5_235	7.8	2.2	5
			0.5_236	7.2	2.8	5
	55	水	0.5_311	10.2	1.3	28
			0.5_312	9.1	0.9	28
			0.5_313	11.4	1.4	28
		海水	0.5_332	7.9	2.7	32
0.7	0(OPC)	水	0.7_111	7.4	6.7	8
			0.7_112	7.9	7.3	10
			0.7_113	5.7	3.4	8
		海水	0.7_131	8.3	6.7	8
			0.7_132	13.3	10.4	8
			0.7_133	11.7	11.2	10
	40	水	0.7_211	5.7	2.0	8
			0.7_212	9.3	1.6	10
			0.7_213	8.9	1.3	10
		海水	0.7_232	7.5	3.4	8
			0.7_233	7.8	3.7	10
	55	水	0.7_311	6.4	0.6	8
			0.7_312	6.0	0.6	14
		海水	0.7_331	5.4	4.7	8
	70	水	0.7_411	7.3	0.5	10
			0.7_412	5.2	0.5	14
			0.7_413	6.9	0.4	10
		海水	0.7_431	5.2	3.8	8
			0.7_432	5.0	3.5	8
			0.7_433	6.3	4.5	8

表 3.3.5.4 に示した各供試体の曝露期間，かぶりの部分の全塩化物と鉄筋が埋設されてい

た位置における全塩化物の結果から、拡散係数および表面塩化物を式 2.4.1.1 に従って算出した。その結果を次に示す。

表 3.3.5.5 各供試体の表面塩化物濃度および拡散係数

水比	置換率, %	練混ぜ・養生水	供試体呼び記号	表面塩化物濃度, kg/m ³	拡散係数, cm ² /year
0.5	0(OPC)	水	0.5_114	10.3	11.5
			0.5_115	10.2	10.4
			0.5_116	6.3	12.1
		海水	0.5_134	24.7	1.4
			0.5_135	27.0	1.0
			0.5_136	11.5	5.2
	40	水	0.5_211	14.1	2.0
			0.5_212	13.6	0.9
			0.5_213	13.4	0.9
		海水	0.5_234	20.4	1.0
			0.5_235	20.7	1.1
			0.5_236	20.9	0.8
	55	水	0.5_311	18.7	0.6
			0.5_312	17.8	0.5
			0.5_313	21.0	0.6
		海水	0.5_332	22.1	0.1
			0.5_333	12.3	0.5
0.7	0(OPC)	水	0.7_111	7.8	295.7
			0.7_112	8.3	296.1
			0.7_113	7.1	14.1
		海水	0.7_131	6.4	17.6
			0.7_132	11.7	29.3
			0.7_133	8.7	498.6
	40	水	0.7_211	8.8	4.4
			0.7_212	17.5	1.8
			0.7_213	18.2	1.5
		海水	0.7_232	17.5	0.6
			0.7_233	10.7	1.1
			0.7_233	10.7	1.1
	55	水	0.7_311	12.9	1.7
			0.7_312	11.9	1.0
		海水	0.7_331	2.1	17.6
	70	水	0.7_411	22.7	0.7
			0.7_412	16.7	0.5
			0.7_413	28.8	0.5
		海水	0.7_431	3.1	3.7
			0.7_432	3.3	2.2
			0.7_433	4.3	6.7

表 3.3.5.5 に示した表面塩化物と拡散係数の値と、3.3.2 節において腐食電流密度が腐食発生限界電流密度(=0.2 μ A/cm²)に到達するまでの期間を各供試体の腐食電流密度の時系列変化から読み取った値を用いて、腐食が開始する鉄筋表面(曝露面から 1cm)の全塩化物濃度の算出を行った。その結果を表 3.3.5.6 に示す。

表 3.3.5.6 腐食発生限界塩化物イオン濃度

供試体呼び記号	腐食発生限界に到達するまでの期間、週	各供試体腐食発生限界塩化物濃度、kg/m ³	データを使用しない理由	各供試体の平均腐食発生限界濃度(全塩分)、kg/m ³	練混ぜ水を考慮しない場合の各配合の腐食発生限界塩化物(全塩分)、kg/m ³	練混ぜ水を考慮しない場合の各配合の腐食発生限界塩化物(可溶性)、kg/m ³
0.5 114	14.8	7.2		7.1	5.5	2.8
0.5 115	15.2	7.0				
0.5 116	4	2.9	かぶり不足			
0.5 134	5	4.6		3.9		
0.5 135	5	3.1				
0.5 136	14	9.7	拡散係数が大きすぎる			
0.5 211	29	7.0		4.9	4.0	1.6
0.5 212	30	4.5				
0.5 213	22.5	3.3				
0.5 234	5	3.0		3.0		
0.5 235	5	2.8				
0.5 236	5	3.1				
0.5 311	24	3.6		3.9	4.3	1.9
0.5 312	28	3.4				
0.5 313	29	4.9				
0.5 332	32	3.1		4.6		
0.5 333	32	6.1				
0.7 111	6	7.1	拡散係数が大きすぎる	4.3	5.9	3.8
0.7 112	9	7.7	拡散係数が大きすぎる			
0.7 113	7	4.3				
0.7 131	6	7.4		7.4		
0.7 132	6	11.6	拡散係数が大きすぎる			
0.7 133	9	11.6	拡散係数が大きすぎる			
0.7 211	6	2.8		3.2	3.6	2.2
0.7 212	10	4.0				
0.7 213	9	2.9				
0.7 232	7	3.7		4.0		
0.7 233	8.5	4.4				
0.7 311	8	2.1			2.1	3.5
0.7 312	14	2.0				
0.7 331	8	4.9				
0.7 411	9	0.9		0.7	2.5	2.0
0.7 412	13	0.7				
0.7 413	10	0.6				
0.7 431	8	4.5		4.3		
0.7 432	7.5	4.1				
0.7 433	7.5	5.5	拡散係数が大きすぎる			

表 3.3.5.6 に表 3.3.5.5 に示した拡散係数と表面塩化物濃度と腐食電流密度の時系列変化から決定した腐食発生限界に到達するまでの期間を用いて鉄筋表面（曝露面から 1cm）の位置における塩化物濃度を算出し、その値を腐食発生限界塩化物イオン濃度とした。表 3.3.5.6 に示す各供試体で算出した表中で黄色に染色した腐食発生限界塩化物イオン濃度の値は表 3.3.5.5 中に示した拡散係数の値が異常な値であったため、この腐食発生限界塩化物イオン濃度のデータは用いず、それら以外の供試体の腐食発生限界塩化物イオン濃度の平均値を算出した。

以上より、表 3.3.5.6 に各配合における腐食発生限界塩化物イオン濃度の結果を示した。普通セメントの腐食発生限界塩化物は高炉スラグを使用した結果に比べて大きな値を示したが、この理由として普通セメントのほうが高炉スラグよりも pH が大きいためと考えられる。また、水練りと海水練りによって各配合の腐食発生限界塩化物イオン濃度が変化する理由については検討していないため、表 3.3.5.6 に示すように両者の平均値をとり練混ぜ水によらず各配合の腐食発生限界塩化物は一定であるとして考えてもよい。

3.4 3章のまとめ

本章では、練混ぜ水に海水を用いた鉄筋コンクリートの内部鋼材の腐食状況を自然電位法および腐食電流密度から確認し、各配合の腐食挙動を明らかにした。また、腐食電流密度の腐食挙動から、各配合の潜伏期の終了時期を見極め、腐食発生限界塩化物イオン濃度の決定を行った。この過程から得られた知見について以下に示す。

3.3.1 節：自然電位法を用いた腐食評価の結果

- 練混ぜ水に海水を用いた場合、セメントの種類によらず打設初期における自然電位が水練りに比べて卑側にあることがわかった。
- 普通セメントを用いた場合、高炉スラグを用いた場合に比べて、pH が高いこと、水和反応が早いため化学的に安定になりやすいことから材令初期の自然電位が貴側にあり、その自然電位を最大値として卑側に移行する。
- 高炉セメントを用いた場合、水和反応が遅いことに加え、pH が普通セメントに比べて低いため、初期材令においては卑側の自然電位を持つ。しかしながら、水セメント比 0.3 および 0.5 に関してはその後、10 週間程度の期間で貴側に自然電位が移行する。その後、その値を最大値として次第に卑側に移行する。

3.3.2 節：分極抵抗法を用いた腐食評価

- 自然電位と同様の挙動を示し、水セメント比 0.5 および 0.7 の場合、高炉スラグを 55%置換した場合の海水練りの腐食発生限界に到達するまでの期間は練混ぜ水に水を用いた場合と同程度であった。

3.3.3 節：不動態グレイド判定を用いた腐食評価結果

- 腐食電流密度と不動態グレイド判定の関係から腐食電流密度が $0.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上になった場合、不動態グレイドは急激に低下し、腐食に対するリスクが高まる可能性が高い。

3.3.4 節：鉄筋周囲の付着塩化物、腐食減肉量、腐食発錆面積

- 水セメント比が低い場合（水セメント比 0.3 および 0.5）、酸素透過性から推察される鉄筋周囲の空隙などが緻密化を理由に腐食速度と酸素の相関関係は低く、塩化物の影響のみで腐食を評価できる。
- 水セメント比が高い場合、酸素透過性が高いため塩化物および酸素の影響を腐食速度に対して受ける。

3.3.5 節：鋼材の腐食発生限界塩化物イオン濃度

- 腐食発生限界塩化物イオン濃度は、普通セメントを用いた場合の pH が高炉セメントよりも高いため、高炉セメントに比べて腐食発生限界塩化物イオン濃度は高くなることがわかり、普通セメントで約 $5\text{-}6\text{kg}/\text{m}^3$ となり、高炉セメントでは約 $3\text{-}4\text{kg}/\text{m}^3$ となる事が分かった。

参考文献

1. 腐食防食協会編：腐食・防食ハンドブック，丸善，2000
2. 大即信明，檜野紀元，片脇清元，小林明夫，宮川豊章：コンクリート構造物の耐久性シリーズ塩害(I)，技報堂出版，1986
3. (社)日本コンクリート工学協会：コンクリート診断技'07 [基礎編]，2009
4. 宮里心一，大即信明，木村勇人，水流徹：モルタルの欠陥部に生じる塩害または中性化による鉄筋腐食の形態と速度，土木学会論文集，No.690/V.53, p83-93, 2001
5. 大即信明，原茂雅光，胡信弘：モルタル中鉄筋の腐食に及ぼす曝露条件および塩素イオンの影響，セメント技術年報，No.40, p103-106, 1986
6. 大即信明，横井聡之，下沢治：モルタル中鉄筋の不動態に及ぼす塩素の影響，土木学会論文集，Vol.360, p111-118, 1985
7. H.H.ユーリック著，岡本剛監修：腐食反応とその制御 - 原理と応用 - ，産業図書，1968
8. CEB Working Party, commission5 : Strategies for Testing and Assessment of Concrete Structures Affected by Reinforcement Corrosion, ISBN2-88394-040-01, 2004
9. 板垣昌行：電気化学インピーダンス法 原理・測定・解析，丸善，2008
10. 大即信明：海洋環境におけるコンクリート中の鉄筋の腐食に関する研究，東京工業大学博士論文，(1987)
11. (社)土木学会：2007年制定 コンクリート標準示方書 維持管理編，2008.
12. 大即信明，コンクリート中の鉄筋の腐食に及ぼす塩素の影響に関する研究，運輸省港湾技術研究所 港湾技術研究所報告 第24巻 第三号 抜刷，1985.9

4. 鉄筋コンクリートの寿命予測

4.1 鉄筋コンクリートの寿命

本章では本研究の主たる目的である海水練りコンクリートの寿命予測を行う。コンクリートには4つの劣化期があり、それらを以下に示した。

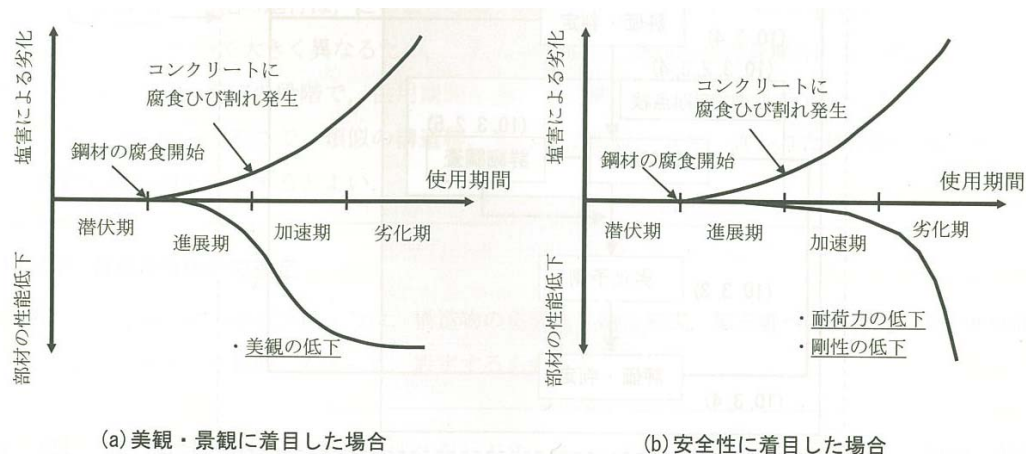


図 4.1.1 コンクリートの劣化機構¹⁾

- 潜伏期：鋼材は腐食しておらず，部材の耐荷力や剛性の低下はない．潜伏期の終了時に鉄筋表面には腐食発生限界塩化物イオン濃度の塩化物に到達する．
- 進展期：腐食発生限界に到達し，腐食が開始している．進展期の終了時期にはコンクリートの表面には，腐食生成物の内部からの膨張圧によってコンクリート表面に引張応力が生じ，腐食ひび割れが発生する．
- 加速期および劣化期：腐食速度は，進展期の終了時に発生したひび割れから酸素や水分が供給され，腐食速度が飛躍的に上昇し，耐荷力や剛性は低下し，美観に関しても低下する．

本研究では，潜伏期および進展期の期間を足し合わせた期間を寿命として定義し，その寿命の評価を行った．なお，加速期および劣化期の寿命に関しては本研究では対象外とした．

4.1.1 潜伏期の評価方法

表 3.2.2.1 に示した通り，分極抵抗より算出する腐食限界電流密度(I_{corr})である 0.2 に到達した際，不動態は破壊され腐食が開始する．この基準に準じて表 2.1.1.2 に示したモルタル供試体を 3%NaCl 塩水噴霧環境に曝露し，各供試体の腐食電流密度の経時変化を計測した．この経時変化を用いて潜伏期の終了する時期を見極め，その際の鉄筋周辺のモルタルの可溶性塩化物の分析を行い腐食発生限界塩化物イオン濃度の決定を 3.3.5.6 節にて決定した．この腐食発生限界塩化物イオン濃度に到達するまでの期間を 2.4.3 節に示した表面塩化物と拡散係数の値を用いて，潜伏期の寿命予測を行う．

4.1.2 進展期の評価方法

進展期の終了は図 4.1.1 に示したようにコンクリート表面に亀裂が生じるタイミングで迎える．そこで本研究はコンクリート表面に亀裂が生じるのに必要な腐食生成物量を以下に示す横関らにより定式化された式から決定した．

横関らの研究²⁾では，コンクリートの引張軟化，クリープなどを考慮した非線形 FEM 解析を行うとともに，解析結果を既往の実験結果とも比較検証して，腐食ひび割れが発生時の鉄筋腐食生成物量を式 4.1.2.1 のように定式化した．

$$W_{cr} = -1.841\phi(\phi-8.661)+145.1\alpha^{-1.194}+3809A^{-0.8351}+10.60X-72.30 \quad \text{式 4.1.2.1}$$

ここで， W_{cr} は腐食ひび割れ発生時の鉄筋腐食生成物量(mg/cm²)， ϕ はクリープ係数， α は体積膨張率（通常は 3.2）， A は腐食角度（通常は 360°）， X は形状関数(かぶり/鉄筋径)である．

本研究では，クリープ係数などの物性値が不明であるため，横関らの式を簡略化した鳥取ら³⁾の式 4.1.2.2 を用いて潜伏期終了時における腐食生成物量を定めた．

$$W_{cr}=10(c/\phi) \quad \text{式 4.1.2.2}$$

ここで， c はかぶり(mm)， ϕ は鉄筋径(mm)とする．

上述した通り，進展期の終了までに生成する腐食生成物量の値を決定する手法について明らかにした．この腐食生成物量に到達するまでの期間を算出するために，進展期における腐食速度の値が必要となる．

進展期における腐食速度は 3.3.4 節に示した通り，腐食が発生したのちは塩化物ではなく，酸素や水の供給が腐食に影響を及ぼす．そこで本研究では丸山⁴⁾の実験から得られた図 4.1.2.1 に示す腐食速度と酸素透過量の関係から定式化した式 4.1.2.3 を用いて，進展期における腐食速度を算出した．

$$y = 804500000x - 0.0002137 \quad \text{式 4.1.2.3}$$

ここで， y は腐食速度(mm/year)， x は酸素透過量(mol・cm²/sec)を示す．

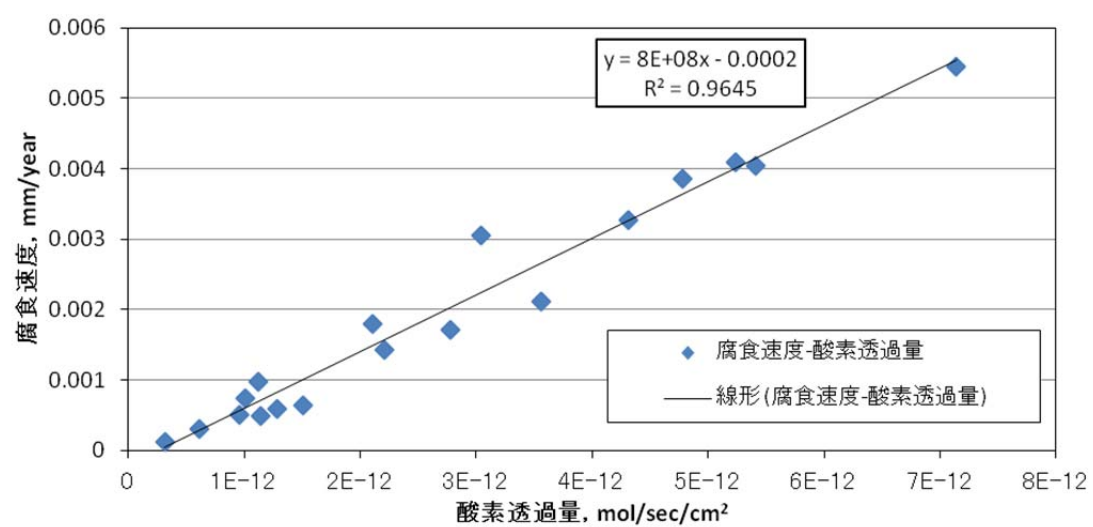


図 4.1.2.1 腐食速度と酸素透過量の関係

4.2 塩害環境下における潜伏期および進展期の予測結果

本節では、潜伏期および進展期における寿命予測を 4.1.1 および 4.1.2 節の手順に従って行った結果について示す。

4.2.1 塩害環境下における海水練りコンクリートの潜伏期

本節では、表 3.3.5.6 に示した各供試体の腐食発生限界塩化物イオン濃度に到達するまでの期間を 2.3.2 節に示した拡散係数と表面塩化物の結果から算出する。海水練りの場合、各配合で初期の練混ぜから腐食発生限界に到達するまでの期間で評価した。初期に混入する塩化物は、表 2.3.2.1.1 に示したように水セメント比 0.5 の場合（単位水量：171kg/m³）は練混ぜに用いた人工海水の塩化物濃度が 1.98%であることから 3.386kg/m³であり水セメント比 0.7 の場合（単位水量：174 kg/m³）は 3.445 kg/m³である。これらの初期混入塩化物を腐食発生限界塩化物から差し引いた、残りの塩化物と 2.3.2 節で示した拡散係数および表面塩化物を表 4.2.1.1 にまとめた。

表 4.2.1.1 各配合の発生限界塩化物濃度から練混ぜ初期に混入した塩化物を差し引いた塩化物および拡散係数と表面塩化物

水比	置換率,%	練混ぜ・養生水	初期塩化物を差し引いた塩化物,kg/m ³	拡散係数,cm ² /年	表面塩化物, kg/m ³
0.5	OPC	水	5.5	3.6	14
		海水	2.1	2.2	9.9
	B40	水	4.0	1.4	26
		海水	0.6	1.7	15.1
	B55	水	4.3	0.6	25.9
		海水	0.9	0.4	28.4
0.7	OPC	水	5.9	3.6	15.1
		海水	2.4	2.9	12.3
	B40	水	3.6	1.5	13.5
		海水	0.2	1.9	10
	B55	水	3.5	0.9	14.7
		海水	0.0	1.9	12.3
	B70	水	2.5	0.8	13
		海水	-0.9	1.0	7.7

表 4.2.1.1 に示すように、海水を練混ぜた場合は水練りよりも腐食発生限界に到達するまでの残りの塩化物量（表中、初期塩化物を差し引いた塩化物）が少なくなっている。なお、ここで用いた腐食発生限界塩化物濃度は、表 3.3.5.6 の練混ぜ水を考慮しない場合の腐食発生限界塩化物量を使用している。また、水セメント比 0.7、高炉スラグを 70%置換した場合における腐食発生限界は約 2.5kg/m³であったため、海水練りの場合は初期塩化物が腐食発生限界塩化物量を超えているため、潜伏期の寿命は無しとなる。表 4.2.1.1 に示したデータをもとにかぶり 7 cmにおける潜伏期の寿命を評価した結果を表 4.2.1.2 および図 4.2.1.2 に示す。また、表面塩化物は各配合でばらつきが大きかったため、各配合の平均値である 19kg/m³として評価した。

表 4.2.1.2 各配合の潜伏期（かぶり 7 cmの場合）

	水練りの潜伏期(年)	海水練りの潜伏期(年)
0.50PC	6.0	4.4
0.5B40	11.4	3.1
0.5B55	26.2	16.3
0.70PC	6.4	3.5
0.7B40	10.2	2.2
0.7B55	22.7	1.9
0.7B70	14.0	0.0

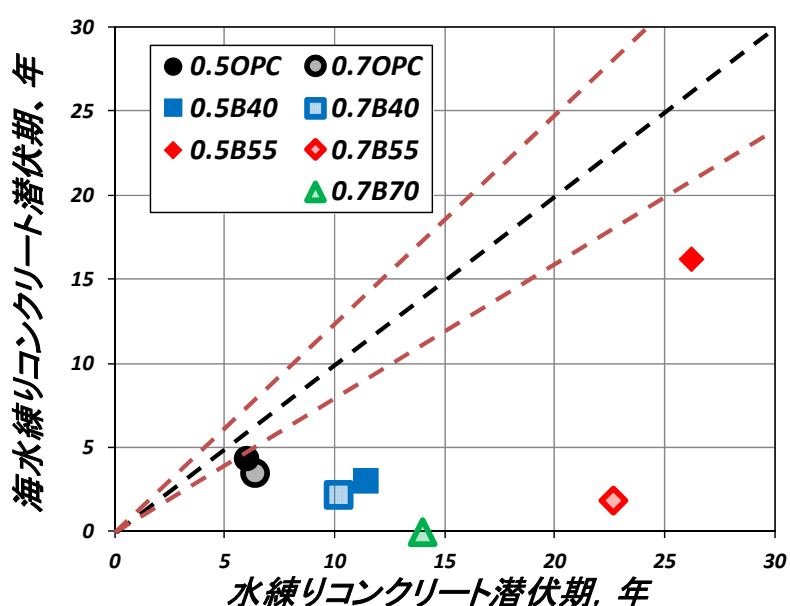


図 4.2.1.1 各配合の潜伏期

図 4.2.1.1 に示すように、各配合の潜伏期は海水練りコンクリートの方が水練りコンクリートよりも短くなることが分かる。これは、海水練りコンクリートは初期塩化物をもつため、腐食発生限界塩化物に到達するまでの期間が短くなったためである。

以上より、本研究で用いた場合の潜伏期の期間を算出した結果を示した。いずれの水セメント比においても高炉スラグを置換した場合、55%置換した配合が最も長い潜伏期を持つことが分かった。これは拡散係数と、塩化物の固定化能力の両者の関係が他の配合に比べて最適であったと考えられる。しかしながら、潜伏期のみを鉄筋コンクリートの寿命とした場合、ほとんどの配合において水練りの普通セメント以下の寿命となる。そのため、潜伏期のみで鉄筋コンクリートの寿命を評価すると高炉スラグを混和材として用いた場合においても海水を練混ぜ水として使用することは難しいと考えられる。

4.2.2 塩害環境下における海水練りコンクリートの進展期

前節の 4.2.1 節において、海水練りコンクリートの潜伏期の期間を評価した。その結果、潜伏期のみを寿命とした場合、海水を練混ぜ水として使用すると、高炉スラグを 55%置換した海水練り場合を除くと普通セメントを水練りした配合と比較すると半分程度の潜伏期であることが分かった。したがって、潜伏期のみで海水練り鉄筋コンクリートの寿命を評価すると、海水を練混ぜ水として使用することは難しい。

一方、進展期における腐食速度は 4.1.2 節に示した通り、酸素透過量に依存する。そのため、2.5.3 節に示した酸素透過量の各配合の結果から高炉スラグを使用した場合の進展期の期間が長くなることが期待できる。以下に、潜伏期の検討を行った結果を示す。

潜伏期の評価は、4.1.2 節に示した手順に従う。そこで、はじめに各配合における酸素透過量の関係から算出した腐食速度の値を表 4.2.2.1 に示す。

表 4.2.2.1 各配合における腐食速度

水比	置換率,%	練混ぜ・養生水	呼び記号	各供試体酸素透過量,mol/sec/cm ²	各配合酸素透過量,mol/sec/cm ²	腐食速度,mm/year	腐食速度、mg/year/cm ²
0.5	0(OPC)	水	0.5_114	3.04E-11	2.83E-11	2.26E-02	17.59
			0.5_115	2.62E-11			
		海水	0.5_134	3.59E-11	3.68E-11	2.94E-02	22.93
			0.5_135	3.77E-11			
	40	水	0.5_211	7.10E-12	9.09E-12	7.10E-03	5.54
			0.5_212	9.58E-12			
			0.5_213	1.06E-11			
		海水	0.5_234	7.73E-12	6.08E-12	4.68E-03	3.65
			0.5_235	5.27E-12			
			0.5_236	5.24E-12			
	55	水	0.5_311	8.96E-12	6.89E-12	5.33E-03	4.16
			0.5_312	6.54E-12			
		海水	0.5_313	5.18E-12	4.12E-12	3.10E-03	2.42
			0.5_332	9.84E-14			
			0.5_333	8.14E-12			
0.7	0(OPC)	水	0.7_113	1.99E-11	1.99E-11	1.58E-02	12.32
			0.7_131	3.56E-11			
		海水	0.7_132	4.52E-11	3.78E-11	3.02E-02	23.55
			0.7_133	3.26E-11			
	40	水	0.7_211	1.34E-11	1.14E-11	8.95E-03	6.98
			0.7_212	1.24E-11			
			0.7_213	8.39E-12			
		海水	0.7_232	6.46E-12	7.71E-12	5.99E-03	4.67
			0.7_233	8.96E-12			
			0.7_233	8.96E-12			
	55	水	0.7_311	1.63E-11	1.22E-11	9.59E-03	7.48
			0.7_312	8.07E-12			
		海水	0.7_331	4.94E-12	4.94E-12	3.76E-03	2.93
			0.7_411	6.08E-12			
	70	水	0.7_412	5.78E-12	6.36E-12	4.90E-03	3.82
			0.7_413	7.21E-12			
			0.7_431	8.46E-12			
		海水	0.7_432	4.65E-12	6.56E-12	5.06E-03	3.95

表 4.2.2.1 に各配合における腐食速度を酸素透過量から式 4.1.2.3 に従って算出した。その腐食速度を、コンクリート表面に亀裂が生じるのに要する腐食生成物量(mg/cm²)に到達するまでの期間を算出するために腐食速度の単位 (mm/year) を鉄の密度を用いて腐食速度 (mg/year/cm²) に変換した。この速度の値を用いて、進展期の期間を算出した結果を次に示す。なお、各配合の酸素透過量は表中に示した供試体（腐食発生限界塩化物イオン濃度の算出に用いた供試体と同様の供試体）の平均値から算出を行っている。

次に、表 4.2.2.1 中に示した腐食速度 (mg/year/cm^2) から進展期の期間の算出を行った結果を表 4.2.2.3 に示した。なお、かぶり 3, 5, 7 cmにおける亀裂が発生する際の腐食生成物量は表 4.2.2.2 に示した通りである。

表 4.2.2.2 かぶりによる亀裂発生時の腐食生成物の違い (式 4.1.2.2 から算出)

	かぶり3cm	かぶり5cm	かぶり7cm
腐食生成物量, mg/cm^2	23.1	38.5	53.8

表 4.2.2.3 各配合の進展期

水比	置換率, %	練混ぜ・養生水	呼び記号	腐食速度、 mg/year/cm^2	進展期期間, 年		
					かぶり3cm	かぶり5cm	かぶり7cm
0.5	0(OPC)	水	0.5OPC-W	17.59	1.3	2.2	3.1
		海水	0.5OPC-S	22.93	1.0	1.7	2.3
	40	水	0.5B40-W	5.54	4.2	6.9	9.7
		海水	0.5B40-S	3.65	6.3	10.5	14.8
	55	水	0.5B55-W	4.16	5.5	9.2	12.9
		海水	0.5B55-S	2.42	9.5	15.9	22.3
0.7	0(OPC)	水	0.7OPC-W	12.32	1.9	3.1	4.4
		海水	0.7OPC-S	23.55	1.0	1.6	2.3
	40	水	0.7B40-W	6.98	3.3	5.5	7.7
		海水	0.7B40-S	4.67	4.9	8.2	11.5
	55	水	0.7B55-W	7.48	3.1	5.1	7.2
		海水	0.7B55-S	2.93	7.9	13.1	18.4
	70	水	0.7B70-W	3.82	6.0	10.1	14.1
		海水	0.7B70-S	3.95	5.8	9.7	13.6

表 4.2.2.3 にしめた結果のうち、とくにかぶり 7 cmにおける進展期の寿命を海水練りと水練りで比較した結果を図 4.2.2.1 に示す。

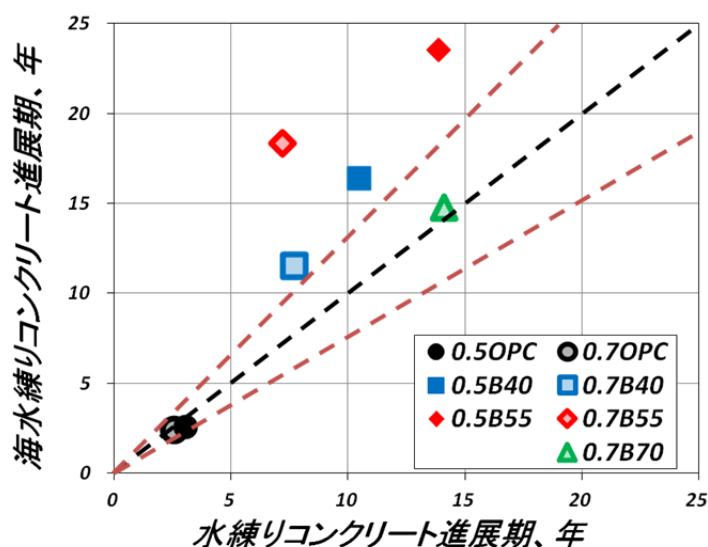


図 4.2.2.1 海水練りと水練りコンクリートの進展期の比較

図 4.2.2.1 に示すように、高炉スラグを用いた場合の配合は水セメント比に関わらず海水練りした方が酸素透過量の低下がみられるため、腐食速度が遅くなり進展期の期間が長くなる、もしくは同程度となることがわかる。つまり、高炉スラグを用いた場合の進展期における腐食速度は海水を練混ぜ水とした場合の方が腐食に対する抵抗性は高まることを示す。特に高炉スラグを 55%と置換した水セメント比 0.5 の配合は進展期が最も長かった。

以上より、各配合の進展期における腐食速度と鉄筋コンクリートの表面に亀裂が生じるために必要な腐食生成物量の関係から、各配合の進展期期間の算出を行った。

その結果、高炉スラグを用いた場合は海水を練混ぜ水とすると、進展期における腐食速度が低下するため、進展期期間が水練りに比べて長くなることが分かった。したがって、潜伏期に加えて進展期を考慮した鉄筋コンクリートの寿命を評価した場合は高炉セメントを用いると海水練り鉄筋コンクリートは利用出来る可能性が高い。特に、本節における結果から高炉スラグを 55%置換した配合に関してはより実現性が高いと考えられる。

4.3 海水練り鉄筋コンクリートの寿命予測

4.3.1 塩害環境における海水練りコンクリートの寿命予測

4.2 節において、海水練り鉄筋コンクリートの潜伏期および進展期の期間をそれぞれ算出した。本研究では、鉄筋コンクリートの寿命を潜伏期と進展期を足し合わせた期間として定義している。そこで、本節では潜伏期と進展期の両者の期間を考慮した海水練り鉄筋コンクリートの寿命を評価する。以下に、その結果を示す。

表 4.3.1.1 に各配合の進展期および潜伏期の期間を足し合わせた結果を示す。

表 4.3.1.1 海水練り鉄筋コンクリートの寿命予測結果（かぶり 7 cm の場合）

	水練りの潜伏期(年)	海水練りの潜伏期(年)
0.5OPC	9.0	7.0
0.5B40	21.9	19.5
0.5B55	40.1	39.8
0.7OPC	8.9	5.9
0.7B40	17.9	13.7
0.7B55	29.9	20.2
0.7B70	28.1	14.8

表 4.3.1.1 に示した結果を図 4.3.1.1 にまとめた。

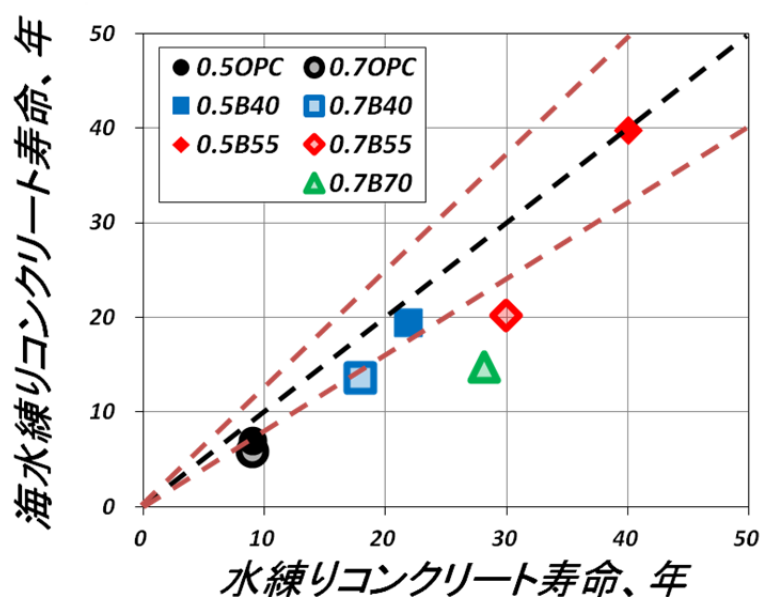


図 4.3.1.1 海水練り鉄筋コンクリートの寿命予測結果

図 4.2.1.1 で示したように潜伏期期間はほとんど海水練りした方が塩化物の影響で短く評価されたが、図 4.2.2.1 で示した進展期を加えて評価した場合、図 4.3.1.1 に示すように海水練りした高炉スラグを使用した鉄筋コンクリートの寿命は、進展期における腐食速度が酸素透過量の観点から低い値であるため、海水を使用した場合の方が高炉スラグを 55%置換した場合において水比に関わらず、寿命が水練りと海水練り同程度となることがわかつ

た．したがって，本研究で定めた寿命である潜伏期と進展期を足し合わせた場合は海水練り鉄筋コンクリートを使用することが出来ると考えられる．とくに高炉スラグを 55%置換したコンクリート（水セメント比 0.5）は，水練りの場合とほぼ同程度であり，その寿命は約 40 年となり，十分実用的に使用可能であることが分かる．

4.3.2 中性化環境における海水練りコンクリートの寿命予測

表 2.5.3.1 に示した促進中性化環境下における結果と炭酸ガス濃度を考慮し実環境に換算する事が可能な式 2.5.1.3 を用いて、各配合のコンクリートを用いた場合の実環境における寿命予測を行った結果を示す。

中性化による寿命評価の方法として、中性化深さが鉄筋表面に到達すると内部鋼材の腐食が発生するとして、中性化が鉄筋表面に到達するまでに要した期間を本研究における寿命期間とする。その結果を図 4.3.2.1 および表 4.3.2.1 に示した。ただし、本研究における構造物はあくまで海洋環境を対象としているため、中性化の作用を受けない。そこで、ここでは海洋環境ではなく陸上での中性化作用を受ける場合を考慮するとして、かぶり 30mm として計算を行った。

図 4.3.2.1 および表 4.3.2.1 に示す様に、炭酸ガス濃度を 0.035% とした実環境における中性化の影響による寿命は、水セメント比 0.3 の場合は練混ぜ水に海水を用いるか否かに関わらず全ての配合において寿命が 100 年以上となり中性化の影響を無視する事が可能と考えられる。また、水セメント比 0.5 に関しては高炉スラグを 70% 置換した配合のみ 25 年程度となったが、その他は 50 年以上の寿命を有する事から中性化環境下で海水を練混ぜ水として使用した場合でも利用可能である事が分かった。水セメント比 0.7 に関しては OPC を除いた配合は寿命が 50 年以下となった。特に、高炉スラグを 70% 置換した配合に関しては寿命が約 10 年と予測された。しかしながら、表 4.2.3.1 のかぶりを 70mm として寿命を予測した結果をみると、水セメント比に関係なく最低でも 60 年の寿命を持つ事が分かった。

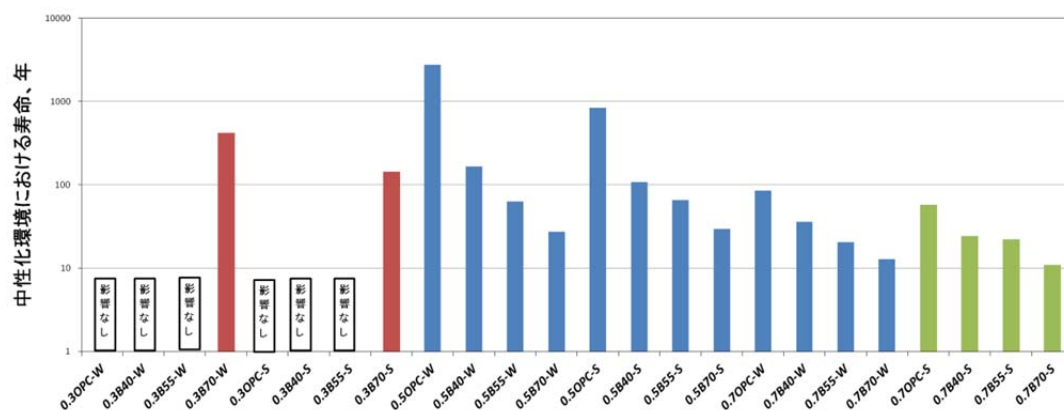


図 4.3.2.1 各配合の中性化環境下における寿命予測（かぶり 30mm）

表 4.3.2.1 各配合の中性化環境下における寿命予測（かぶり 30mm）

配合	促進中性化速度係数, mm/√週	中性化速度(大気), mm/√週	寿命かぶり30mm、年	寿命かぶり70mm、年
0.3OPC-W	0.00	0.00	影響なし	影響なし
0.3B40-W	0.00	0.00	影響なし	影響なし
0.3B55-W	0.00	0.00	影響なし	影響なし
0.3B70-W	1.42	0.20	418	2275
0.3OPC-S	0.00	0.00	影響なし	影響なし
0.3B40-S	0.00	0.00	影響なし	影響なし
0.3B55-S	0.00	0.00	影響なし	影響なし
0.3B70-S	2.42	0.35	144	783
0.5OPC-W	0.45	0.08	2766	15057
0.5B40-W	2.25	0.32	166	906
0.5B55-W	3.65	0.52	63	344
0.5B70-W	5.56	0.80	27	148
0.5OPC-S	1.00	0.14	843	4588
0.5B40-S	2.80	0.40	107	585
0.5B55-S	3.57	0.51	66	360
0.5B70-S	5.34	0.76	30	161
0.7OPC-W	3.15	0.45	85	462
0.7B40-W	4.85	0.69	36	195
0.7B55-W	6.40	0.92	21	112
0.7B70-W	8.09	1.16	13	70
0.7OPC-S	3.82	0.55	58	314
0.7B40-S	5.89	0.84	24	132
0.7B55-S	6.14	0.88	22	122
0.7B70-S	8.74	1.25	11	60

また、海水練りと水練りの中性化環境における寿命の違いを図 4.3.2.2 に示した。

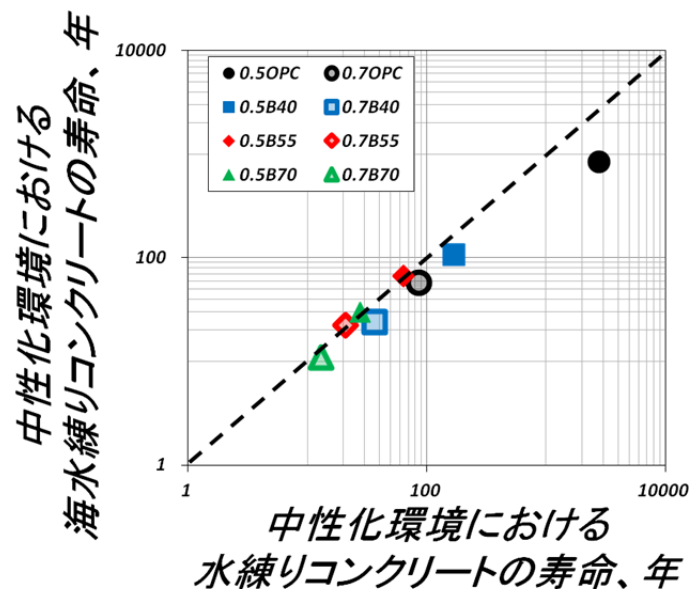


図 4.3.2.2 中性化環境における海水練りコンクリートの寿命(かぶり 30mm, 大気環境)

図 4.3.2.2 に示すように両者の寿命の違いは非常に小さいことがわかる。また、高炉スラグの置換率が高くなるにつれて寿命が短くなることがわかる。

以上の事から、海水練りすることが中性化環境でのコンクリートの寿命に与える影響は非常に小さいことが分かった。また、水セメント比 0.7 で高炉スラグを置換した供試体に関しては中性化の影響を考慮した設計が必要となるが、かぶりや内部鋼材の種類を考慮する事で中性化の影響を無視する事が可能となる事が分かる。

4.4 4章のまとめ

本章では、塩水噴霧環境に曝露したモルタル供試体を用いて普通セメント、高炉セメントの腐食発生限界塩化物の決定を行い、その腐食発生限界塩化物をコンクリートに換算することで、2章における拡散係数および酸素透過量から各配合の潜伏期および進展期の評価を行った。また、実環境を考慮し海水のCl⁻濃度の変化を考慮した寿命および設計の際に必要な単位水量を決定することが可能となる指針を示した。

以上の実施項目から、以下の結論が得られた。

- 潜伏期のみを寿命とした場合、普通セメントや高炉スラグ 40%、70%置換した配合の海水練りコンクリートは普通セメントの水練りコンクリートに比べて寿命が半分以下であるため、海水を練混ぜ水として使用することは難しい。
- 潜伏期のみを寿命とした場合、高炉スラグを 55%置換した水セメント比 0.5（単位水量 171kg/m³）の配合は、拡散係数が低いこと固定化能力が高いことを理由に、普通セメントの水練りの配合と同等の寿命を持つ。
- 各配合の進展期は、酸素透過量に依存するため、二章で示した高炉スラグを使用した場合の酸素透過量が低いことで、普通セメントに比べて十分に長い進展期を持つことが分かった。
- 潜伏期および進展期を含めた期間を寿命とした場合、水セメント比 0.5 の高炉スラグ 55%置換したセメントを用いた場合、普通セメントの寿命が 15 年程度である一方で、40 年程度の寿命を持つことが分かった。

参考文献

1. (社) 土木学会：2007 年制定 コンクリート標準示方書 維持管理編, 2008.
2. Yokozeki, Okada, Motoyoshi, Tsutsumi: A Rational Model to Predict Service Life of RC Structures in Marine Environment, Forth CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete 1, 1997
3. 鳥取誠一, 鉄筋腐食に関する暴露試験等に基づいたコンクリート構造物の劣化予測, 京都大学学位論文, 2002
4. 丸山真一, 中性化によるコンクリート中鉄筋の腐食に及ぼすセメントおよび温度の影響, 東京工業大学学位論文, 2002

5. 結論

本研究は、海水練りコンクリートの寿命を定量的に評価することを目的とした。そのために必要となる物性値である塩化物イオンの拡散、中性化、酸素透過性などの物質透過性や、海水練りコンクリート中に埋設された鉄筋の腐食速度および腐食発生限界塩化物濃度に関して普通セメントおよび置換率の異なる高炉セメント（40，55，70%）の計4種類のセメントについて物性値の検討を行った。この物性値をもとに、潜伏期（コンクリート内部鋼材の腐食が開始するまでの期間）および進展期（コンクリート内部鋼材の腐食によりコンクリートにひび割れが発生するまでの期間）の算定を行い、海水練りコンクリートの耐久性を定量的に評価した。以下に、以上の検討から得られた結果を示した。

海水練りコンクリートの物性である拡散係数は、海水練りした方が水練りしたものよりも拡散係数が低下することが分かった。中性化に関しては、海水練りと水練りとの間に中性化速度の差はほとんど無かった。酸素透過量に関しては、高炉セメントを用いた場合、海水練りした方が水練りした場合よりも小さくなることがわかった。一方、普通セメントは水練りの方が小さくなることがわかった。

塩害環境における寿命に関しては、海水練りコンクリートを潜伏期のみで評価すると水練りコンクリートよりもすべての配合で期間が短くなることがわかった。一方、潜伏期および進展期を含めて寿命を評価した場合、進展期における腐食速度が海水練りの方が水練りに比べて遅くなるため、海水練りと水練りの寿命は同程度もしくは海水の方が若干短くなることがわかった。このうち、高炉スラグを55%置換した水セメント比0.5の配合の海水練りコンクリートは寿命が長く評価され、その寿命は約40年となった。

中性化環境における寿命に関しては、練混ぜ水の種類に依らず寿命は同程度であったが、高炉スラグの置換率の上昇と共に寿命が短くなることがわかった。しかしながら、水セメント比を下げることで、かぶり厚さを大きくすることで高炉スラグを使用した場合でも十分実環境で耐えうる寿命を持つことが分かった。

以降、各章から得られた結論について示した。

第二章から得られた結論

- 海水を練混ぜ水として使用した場合、高炉スラグを40%置換の配合が最も強度が高くなることがわかった。
- 海水を練混ぜ水として使用した場合、約1割程度練混ぜ水に水を用いた普通セメントに比べて強度の低下を示すことがわかった。
- 練混ぜ水に水を用いて、養生水に海水を使用した場合、高炉スラグ55%置換した配合の強度が増進する場合もあったが、ほとんどの配合で練混ぜ水に水を使ったものが最も高い強度を示した。
- 塩化物イオンの初期固定化能力は、高炉スラグの置換率が40から55%の間に最大の固定化能力があると考えられる。
- 長期的な固定化能力は、水セメント比によって変化するが高炉スラグを70%置換し

た配合に関しては、初期から固定化能力が変化することなく低い値を示した。

- 可溶性塩分を分析する際の温度によって、可溶性塩分の濃度は大きく変化する。20℃に常温水による可溶性塩分の抽出の方が、実環境における状況を再現しているため、有用であると考えられる。
- 海水を練混ぜ水として使用することによって、初期に混入する塩化物はあるが、初期に混入する塩分が拡散係数に与える影響は小さいことがわかった。
- 拡散係数は高炉スラグの置換率を上げれば上げるほど、低下し外来塩分の影響を抑制することが出来ることがわかった。水セメント比 0.5 の場合、普通セメントと比較して最大で 7 倍程度高炉スラグを 50%もしくは 70%置換した場合は低下することがわかった。
- 高炉スラグの置換率を上げれば上げるほど、中性化速度係数が上昇することがわかった。
- 練混ぜ水に海水をした場合、同じ配合の水練りの配合と同程度となることがわかった。
- 高炉スラグを用いた場合、酸素透過量は普通セメントに比べて半分以下になることがわかった。
- 高炉スラグの置換率を上昇させるにつれて、酸素透過量は低下することがわかった。
- 練混ぜ水に海水を用いた場合、普通セメントでは酸素透過量は水練りに比べて上昇するが、高炉セメントでは低下することがわかった。

三章から得られた結論

- 練混ぜ水に海水を用いた場合、セメントの種類によらず打設初期における自然電位が水練りに比べて卑側にあることがわかった。
- 普通セメントを用いた場合、高炉スラグを用いた場合に比べて、pH が高いこと、水和反応が早いため化学的に安定になりやすいことから材令初期の自然電位が貴側にあり、その自然電位を最大値として卑側に移行する。
- 高炉セメントを用いた場合、水和反応が遅いことに加え、pH が普通セメントに比べて低いため、初期材令においては卑側の自然電位を持つ。しかしながら、水セメント比 0.3 および 0.5 に関してはその後、10 週間程度の期間で貴側に自然電位が移行する。その後、その値を最大値として次第に卑側に移行する。
- 腐食電流密度は、自然電位とおおよそ同等な腐食挙動を示し、水セメント比 0.5 および 0.7 の場合、高炉スラグを 55%置換した場合の海水練りの腐食発生限界に到達するまでの期間は練混ぜ水に水を用いた場合と同程度であった。
- 腐食電流密度と不動態グレイド判定の関係から腐食電流密度が $0.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上になった場合、不動態グレイドは急激に低下し、腐食に対するリスクが高まる可能性が高い。
- 水セメント比が低い場合（水セメント比 0.3 および 0.5）、酸素透過性から推察される鉄筋周囲の空隙などが緻密化を理由に腐食速度と酸素の相関関係は低く、塩化物

の影響のみで腐食を評価できる。

- 水セメント比が高い場合、酸素透過性が高いため塩化物および酸素の影響を腐食速度に対して受ける。
- 腐食発生限界塩化物イオン濃度は、普通セメントを用いた場合の pH が高炉セメントよりも高いため、高炉セメントに比べて腐食発生限界塩化物イオン濃度は高くなることがわかった。

四章から得られた結論

- 潜伏期のみを寿命とした場合、普通セメントや高炉スラグ 40%、70%置換した配合の海水練りコンクリートは普通セメントの水練りコンクリートに比べて寿命が半分以下であるため、海水を練混ぜ水として使用することは難しい。
- 潜伏期のみを寿命とした場合、高炉スラグを 55%置換した水セメント比 0.5（単位水量 171kg/m³）の配合は、拡散係数が低いこと固定化能力が高いことを理由に、普通セメントの水練りの配合と同等の寿命を持つ。
- 各配合の進展期は、酸素透過量に依存するため、二章で示した高炉スラグを使用した場合の酸素透過量が低いことで、普通セメントに比べて十分に長い進展期を持つことが分かった。
- 潜伏期および進展期を含めた期間を寿命とした場合、水セメント比 0.5 の高炉スラグ 55%置換したセメントを用いた場合、普通セメントの寿命が 10 年程度である一方で、40 年程度の寿命を持つことが分かった。